

(11)Publication number : 09-114093

(43)Date of publication of application : 02.05.1997

(51)Int.Cl.

G03F 7/022

G03F 7/023

H01L 21/027

(21)Application number : 07-270294

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 18.10.1995

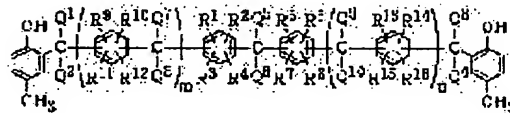
(72)Inventor : ICHIKAWA KOJI
OZAKI HARUKI

(54) POSITIVE TYPE RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resist compsn. having well-balanced various properties of a resist such as high sensitivity, high resolving power, good profile, satisfactor focus allowance and little residue on development.

SOLUTION: This resist compsn. contains a photosensitive agent contg. quinonediazidosulfonic ester of a phenolic compd. represented by formula I and an alkali-soluble resin. In the formula I, each of Q1-Q10 is H, 1-6C alkyl or phenyl, Q1 and Q2, Q3 and Q4, Q5 and Q6, Q7 and Q8 or Q9 and Q10 may bond to each other to form a ≤ 6 C cycloalkane ring in combination with C to which they bond, each of R1-R16 is H, hydroxyl, 1-6C alkyl or phenyl and each of (m) and (n) is 0 or 1.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3209058

[Date of registration]

13.07.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-114093

(43) 公開日 平成9年(1997)5月2日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/022			G 0 3 F 7/022	
	7/023	5 1 1	7/023	5 1 1
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願平7-270294	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成7年(1995)10月18日	(72) 発明者	市川 幸司 大阪市此花区春日出中3丁目1番88号 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	尾崎 晴喜 大阪市此花区春日出中3丁目1番88号 住友化学工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名)

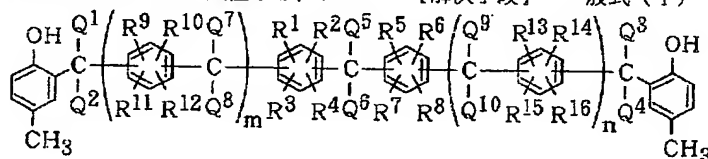
(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 高い感度、高い解像力、良好なプロファイル、良好なフォーカス許容性、少ない現像残渣など、レ*

*ジスト諸性能のバランスがとれたポジ型レジスト組成物を提供する

【解決手段】 一般式 (I)



(I)

(式中、Q¹ ~ Q¹⁰は各々、水素、炭素数1~6のアルキルもしくはフェニルを表すか、またはQ¹とQ²、Q³とQ⁴、Q⁵とQ⁶、Q⁷とQ⁸もしくはQ⁹とQ¹⁰が一緒になって、それぞれが結合する炭素原子とともに炭素数6以下のシクロアルカン環を形成し、R¹ ~ R¹⁶

は各々、水素、水酸基、炭素数1~6のアルキルまたはフェニルを表し、mおよびnは各々0または1を表す)で示されるフェノール化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルを含む感光剤およびアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジスト組成物。

7

2

$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C}^{\text{Q}^1} \left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_m \text{C}^{\text{Q}^2} \left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_n \text{C}^{\text{Q}^3} \\ | \quad | \quad | \quad | \quad | \quad | \quad | \quad | \quad | \quad | \quad | \quad | \quad | \quad | \quad | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{R}^9 \text{R}^{10} \text{R}^7 \quad \text{R}^1 \text{R}^2 \text{R}^5 \text{R}^6 \quad \text{R}^{13} \text{R}^{14} \quad \text{Q}^8 \quad \text{Q}^4 \quad \text{OH} \\ \quad \quad \text{R}^{11} \text{R}^{12} \quad \text{R}^3 \text{R}^4 \text{R}^6 \text{R}^7 \text{R}^8 \quad \text{Q}^{10} \text{R}^{15} \text{R}^{16} \end{array}$$

【発明の属する技術分野】本発明は、近紫外線ないし遠紫外線（エキシマレーザ等を含む）などの放射線に

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高い感度、高い解像力、良好なプロフィール、良好なフォーカス許容性、良好な耐熱性、少ない現象残渣など、レジスト諸性能のバランスがとれたポジ型レジスト組成物を提供することにある。

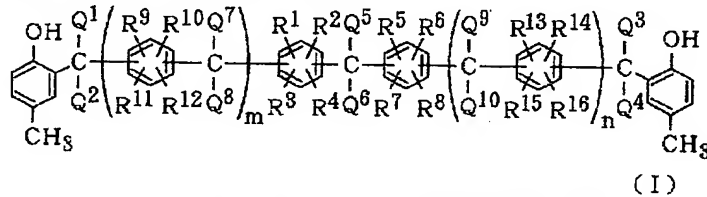
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究を続けた結果、両端にバラクレゾール骨格を有する特定構造のフェノール化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルを感光剤として用いることにより、公知のものに比*

* べて一層レジスト諸性能のバランスに優れた組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0007】すなわち本発明は、一般式 (I)

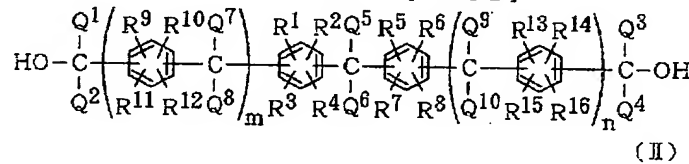
【0008】



【0009】(式中、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 、 Q^5 、 Q^6 、 Q^7 、 Q^8 、 Q^9 および Q^{10} は互いに独立に、水素、炭素数1~6のアルキルもしくはフェニルを表すか、または、 Q^1 と Q^2 、 Q^3 と Q^4 、 Q^5 と Q^6 、 Q^7 と Q^8 、もしくは Q^9 と Q^{10} が一緒になって、各々が結合する炭素原子とともに炭素数6以下のシクロアルカン環を形成し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1~6のアルキルまたはフェニルを表し、mおよびnは互いに独立に0または1を表す)で示されるフェノール化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルを含む感光剤およびアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジスト組成物を提供するものである。

【0010】

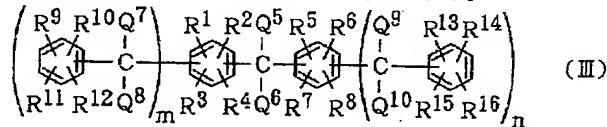
※ 【0012】



【0013】(式中、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 、 Q^5 、 Q^6 、 Q^7 、 Q^8 、 Q^9 、 Q^{10} 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、mおよびnは前記の意味を表す)で示される2価アルコールとバラクレ★

★ゾールとを、バラトルエンスルホン酸や塩酸、硫酸のような酸触媒の存在下で反応させることにより、製造できる。また式 (II) で示される2価アルコールは、例えば、式 (III)

【0014】



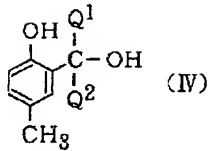
【0015】(式中、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 、 Q^5 、 Q^6 、 Q^7 、 Q^8 、 Q^9 、 Q^{10} 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、mおよびnは前記の意味を表す)で示される化合物をアルデヒドまたはケトンと反応させることにより、製造できる。式 (III) で示される化合物は、一部市販されているので、それをそのまま用いることができ、また別に、モノベンゼン核の化合物から出発して、

アルデヒドまたはケトンを反応させることにより、モノベンゼン核の化合物を順次つないで合成することもできる。

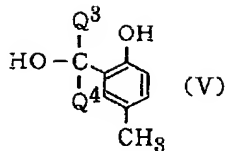
【0016】別法として、式 (I) で示されるフェノール化合物は、式 (IV) および (V)

【0017】

5



(IV)



(V)

【0018】(式中、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 および Q^4 は前記の意味を表す)で示される化合物から出発して、パラトルエンスルホン酸や硫酸のような酸触媒の存在下に、これらを前記式(III)で示される化合物と縮合させることにより、製造することもできる。

【0019】さらに別法として、式(III)で示される化合物、バラクレゾールおよび、アルデヒドまたはケトンと反応させることにより、式(I)で示されるフェノール系化合物を製造することもできる。

【0020】式(I)および式(II)において、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 および Q^4 がそれぞれ水素である化合物が有利である。式(III)で示される化合物を、水酸化ナトリウムのようなアルカリ触媒の存在下で、ホルムアルデヒドと反応させることにより、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 および Q^4 がそれぞれ水素である式(II)の2価アルコール、すなわちジメチロール体が製造でき、これを、酸触媒の存在下でバラクレゾールと縮合させることにより、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 および Q^4 がそれぞれ水素である式(I)のフェノール化合物が製造できる。

【0021】反応によって得られる式(I)のフェノール化合物は、芳香族溶媒、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなど、好ましくはトルエンからの晶析によって、取り出すことができる。また、このフェノール化合物は、水への溶解度が9g/100g以下である溶媒に溶解したあと、水洗分液することにより、金属分を低減させておくのが好ましい。ここで、水への溶解度が9g/100g以下とは、20℃の水100gに溶ける最大量が9g以下であることを意味する。またここで用いる溶媒は、20℃において、式(I)のフェノール化合物の溶解度が1g/100g以上であるのが好ましい。かかる溶媒としては、酢酸エチルや酢酸n-ブチル、酢酸イソアミルのような酢酸エステル類、メチルイソブチルケトンや2-ヘプタノンのようなケトン類などが挙げられ、なかでも酢酸エチルが好ましく用いられる。こうして金属の低減化を図った式(I)のフェノール化合物を含む溶液は、さらに芳香族溶媒を加えて、目的物を晶析させることができる。ここで用いる芳香族溶媒は、ベンゼン、トルエン、キシレンなどであることができ、好ましくはトルエンが用いられる。

【0022】かくして得られる式(I)のフェノール化合物は、キノンジアジドスルホン酸エステル化して、感光剤とされる。エステル化にあたっては、1, 2-キノンジアジド骨格を有する各種のスルホン酸誘導体、例えば1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホンハ

5

イドや1, 2-ナフトキノンジアジド-4-または-5-スルホンハライドのようなキノンジアジドスルホンハライドを用いることができ、好ましくは、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-または-5-スルホンハライドが用いられる。スルホンハライドを構成するハロゲンは、例えば塩素や臭素などであることができるが、通常は塩素であるのが好ましく、したがって、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-または-5-スルホンクロライドがエステル化剤として好ましく用いられる。また、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホンハライドと1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンハライドの混合物を用いることもできる。エステル化反応において、キノンジアジドスルホンハライドは、式(I)のフェノール化合物に対して通常、1.2以上、式(I)中のフェノール性水酸基の数までのモル比で用いられる。

【0023】この反応は、通常、脱ハロゲン化水素剤の存在下で行われる。脱ハロゲン化水素剤としては、一般的に塩基性の化合物、例えば炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムのような無機塩基、エチルアミン、エタノールアミン、ジエチルアミン、ジエタノールアミン、トリエチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリンのようなアミン類が挙げられる。脱ハロゲン化水素剤は、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-または-5-スルホンハライドに対し、通常1~1.5のモル比、好ましくは1.05~1.2のモル比で用いられる。

【0024】エステル化反応は通常、溶媒中で行われる。反応溶媒としては、エーテル類、ラクトン類、脂肪族ケトン類などが挙げられ、なかでも、ジオキソラン、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、γ-ブチロラクトン、アセトンおよび2-ヘプタノンから選ぶのが好ましい。これらをそれぞれ単独で、または2種以上組み合わせ合わせて用いることができるが、とりわけ1, 4-ジオキサンが好ましい。反応溶媒は、式(I)のフェノール化合物とキノンジアジドスルホンハライドの合計量を基準に、通常は2~6重量倍の範囲で、好ましくは3~5重量倍の範囲で使用される。このエステル化反応は、常圧下、常温付近で十分進行し、一般的には20~30℃の範囲の温度が採用され、2~10時間程度行われる。

【0025】反応終了後は、酢酸のような酸で中和し、固形物を濾過したあと、濾液を薄い酸水溶液、例えば0.1~2重量%程度の濃度の酢酸水溶液と混合すれば、目的物であるエステルが析出してくる。これを濾過、洗浄および乾燥することにより、エステルを取り出すことができる。

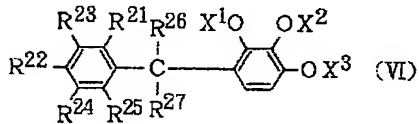
【0026】このエステル化反応においては、用いる1, 2-ナフトキノンジアジドスルホンハライドのモル比にもよるが、通常は、式(I)におけるフェノール

性水酸基の一部がエステル化されたものおよび全部がエステル化されたもののうち、2種以上の混合物として得られる。この混合物は、通常そのまま感光剤として用いることができる。またもちろん、式(1)に含まれる2種以上のフェノール化合物のキノンジアドスルホン酸エステルを組み合わせることもできる。

【0027】こうしてエステル化された感光剤は、アルカリ可溶性樹脂と組み合わせて、近紫外線ないし遠紫外線（エキシマーレーザー等を含む）などの放射線に感応するポジ型レジスト組成物とされる。

【0028】また、必要に応じて、他のフェノール系化合物のキノンジアドスルホン酸エステルを感光剤として併用することもできる。併用されるキノンジアドスルホン酸エステルの具体例としては、特開平 5-204148号公報に記載の化合物、特開平 5-323597号公報（=EP-A-570,884）に記載の化合物、特開平 6-167805号公報（=EP-A-573,056）に記載の化合物、次式（VI）

【0029】



【0030】（式中、 R^{21} および R^{22} の一方は $-\text{OX}^4$ を表し； R^{21} および R^{22} の他方、 R^{23} 、 R^{24} ならびに R^{25} は互いに独立に、水素、炭素数6以下のアルキル、炭素数6以下のシクロアルキル、炭素数6以下のアルケニル、炭素数6以下のアルコキシまたはハロゲンを表し； R^{26} および R^{27} は互いに独立に、水素、炭素数6以下のアルキル若しくは炭素数6以下のアルケニルを表すか、または両者が末端で一緒になって、両者が結合する炭素原子とともに炭素数6以下のシクロアルカン環を形成し； X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 の一方はキノンジアドスルホニルを表し、残りは互いに独立に、水素またはキノンジアドスルホニルを表す）

【0031】で示される化合物（本出願人が先に出願した特願平 7-58826号に記載のもの）などが挙げられる。

【0032】本発明においては、こうした他のキノンジアドスルホン酸エステルを用いる場合はそれも含めて、感光剤は、レジスト組成物中の全固形分の量を基準に10～50重量%の範囲で含有するのが好ましい。

【0033】ポジ型レジスト組成物を構成するアルカリ可溶性樹脂は、フェノール性水酸基を少なくとも1個有する化合物とアルデヒドとを、酸触媒の存在下に縮合させて得られるノボラック樹脂であるのが好ましい。その種類は特に限定されるものでなく、レジスト分野で用いられる各種のものであることができる。ノボラック樹脂の原料となるフェノール系化合物としては、例えば、メタクレゾール、パラクレゾール、オルソクレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、3, 4

ーキシレノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、2-*tert*-ブチル-5-メチルフェノール、*tert*-ブチルハイドロキノンなどが挙げられる。また、ノボラック樹脂のもう一方の原料であるアルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、グリオキサル、サリチルアルデヒドなどが挙げられる。特にホルムアルデヒドは、約37重量%の水溶液として工業的に量産されており、好適に用いられる。

【0034】こうしたフェノール系化合物の1種または2種以上と、アルデヒドの1種または2種以上とを、酸触媒の存在下で縮合させることにより、ノボラック樹脂が得られる。酸触媒としては、有機酸、無機酸、二価金属塩などが用いられ、具体例としては、シュウ酸、酢酸、パラトルエンスルホン酸、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸亜鉛などが挙げられる。縮合反応は常法に従って行うことができ、例えば60～120℃の範囲の温度で2～30時間程度行われる。また、反応はバルクで行っても、適当な溶媒中で行ってもよい。

【0035】得られるノボラック樹脂は、レジストの現像残渣を少なくするなどの目的で、例えば分別などの操作を施して、そのゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）（UV254nmの検出器を使用）によるパターンにおいて、ポリスチレン換算分子量で900以下の成分の面積比が、未反応のフェノール系化合物のパターン面積を除く全パターン面積に対して25%以下、さらには20%以下となるようにしておくのが好ましい。分別を行う場合は、ノボラック樹脂を、良溶媒、例えばメタノールやエタノールのようなアルコール、アセトンやメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン、エチルセロソルブのようなエチレングリコールエーテル、エチルセロソルブアセテートのようなエチレングリコールエーテルエステル、テトラヒドロフランのような環状エーテルなどに溶解し、この溶液を水中に注いで高分子量成分を沈澱させる方法、あるいはこの溶液を、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンのような貧溶媒と混合して分液する方法などが採用できる。

【0036】こうした分別操作を施して高分子量成分を多くしたノボラック樹脂に、分子量900以下のアルカリ可溶性化合物を加えることも有効である。分子量900以下のアルカリ可溶性化合物は、分子構造中にフェノール性水酸基を少なくとも2個有するのが好ましく、例えば特開平 2-275955号公報（=EP-A-358,871）や特開平 2-2560号公報に記載のものなどが挙げられる。分子量900以下のアルカリ可溶性化合物を用いる場合は、レジスト組成物中の全固形分の量を基準として、3～40重量%の範囲で含有させるのが好ましい。

【0037】レジスト液の調製は、感光剤およびアルカリ可溶性樹脂、あるいは必要に応じてさらに分子量900以下のアルカリ可溶性化合物を、溶剤に混合溶解することにより行われる。ここで用いる溶剤は、適当な乾燥

速度を有し、溶剤が蒸発したあとに均一で平滑な塗膜を与えるものが好ましい。このような溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートやエチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテートのようなグリコールエーテルエステル類、ビルビン酸エチルや酢酸n-アミル、乳酸エチルのようなエステル類、2-ヘプタノンのようなケトン類、γ-ブチロラクトンのような環状エステル類、その他、特開平 2-220056号公報に記載のもの、特開平 4-362645号公報に記載のもの、特開平 4-367863号公報に記載のものなどが挙げられる。溶剤としては、それぞれの化合物を単独で、または2種以上混合して用いることができる。

【0038】こうして得られるレジスト組成物は、必要に応じてさらに、添加物として、ノボラック樹脂以外の樹脂や染料などを少量含有することもできる。

【0039】

【実施例】次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中、含有量ないし使用量を表す%および部は、特にことわらないかぎり重量基準である。

【0040】合成例1

(1) 4, 4'-メチレンビス〔2-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール〕(化合物1という)の製造

【0041】500mlの三つ口フラスコにパラクレゾール144.16g、トルエン81.57gおよび36%塩酸0.43gを仕込んで50℃に調温し、そこへ4, 4'-メチレンビス(2-ヒドロキシメチル-3, 6-ジメチルフェノール)18.98gを1時間かけて分割投入し、さらに3時間攪拌した。その後冷却してから濾過し、得られた濾過物を酢酸エチル269gに溶解し、蒸留水47.82gを加えて洗浄し、この蒸留水による洗浄をさらに4回繰り返したあと、オイル層を濃縮した。濃縮物にトルエン107.5gを加えて析出した結晶を濾過し、トルエン44.54gで2回リンスした。得られたウェットケーキを45℃で一昼夜減圧乾燥して、化合物1を13.45g得た。

【0042】質量分析値: MS 497

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ(ppm): 1.9 2(s, 6H); 2.02(s, 6H); 2.09(s, 6H); 3.68(s, 2H); 3.88(s, 4H); 6.33(s, 2H); 6.48(s, 2H); 6.70(m, 4H); 7.94(brs, 2H); 9.22(brs, 2H).

【0043】(2) 化合物1のキノンジアドスルホン酸エステル化

【0044】5リットルの四つ口フラスコに化合物1を372.53g、1, 2-ナフトキノンジアド-5-スルホンクロライドを403.02gおよび1, 4-ジオキサンを3877.73g仕込んで完溶させた。そこへ、20~30℃でトリエチルアミン182.142gを1時

間かけて滴下した。滴下終了後、30℃でさらに3時間攪拌し、次に酢酸45.04gを添加し、同温度でさらに1時間攪拌した。その後反応混合物を濾過し、濾過残を1, 4-ジオキサン403.02gで洗浄した。濾液および洗液を、酢酸171gおよびイオン交換水17123gの混合液中に投入し、1時間攪拌した。析出した結晶を濾過し、得られたケーキをイオン交換水3891gとともに攪拌して洗浄し、さらに濾過およびイオン交換水での洗浄を3回繰り返した。次いで濾過し、得られたケーキを40℃で乾燥して、747gの感光剤Aを得た。

【0045】¹H-NMR (ジメチルスルホキシド)

δ(ppm): 1.75(s, 6H); 2.06(s, 6H); 2.06(s, 6H); 3.65(s, 2H); 3.86(s, 4H); 6.39(s, 2H); 6.48(s, 2H); 6.63(d, 8.2 Hz, 2H); 6.89(d, 8.2 Hz, 2H); 7.42(d, 10 Hz, 2H); 7.66(dd, 8.8 Hz, 2H); 7.75(d, 10 Hz, 2H); 8.02(s, 2H); 8.24(d, 8 Hz, 2H); 8.60(d, 8 Hz, 2H).

【0046】合成例2

(1) 2, 2'-メチレンビス(6-ヒドロキシメチル-4-メチルフェノール)の製造

【0047】1リットルの四つ口フラスコに、パラクレゾール108.0g、水酸化ナトリウム20gおよび水200gを仕込み、60℃で攪拌しながら、37%ホルマリン202.7gを1時間かけて滴下し、その後さらに10時間反応させた。反応終了後、36%塩酸57.4gを仕込み、次に酢酸エチル250gで抽出し、水洗してから濃縮した。濃縮物にトルエン100gを加えて室温で2時間攪拌したあと濾過し、次にトルエンでリンスし、乾燥して、2, 2'-メチレンビス(6-ヒドロキシメチル-4-メチルフェノール)59.8gを得た。液体クロマトグラフィー(LC)純度98%。

【0048】質量分析: MS 288

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ(ppm): 2.12(s, 6H); 3.78(s, 2H); 4.53(s, 4H); 5.26(brs, 2H); 6.70(s, 2H); 6.86(s, 2H); 8.41(brs, 2H).

【0049】(2) 2, 2'-メチレンビス〔6-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール〕(化合物2という)の製造

【0050】200mlの四つ口フラスコに、パラトルエンスルホン酸0.48g、パラクレゾール54.07gおよびトルエン30.64gを仕込んで30℃に調温した。そこへ上記(1)で得られた純度98%の2, 2'-メチレンビス(6-ヒドロキシメチル-4-メチルフェノール)7.21gを10分割して1時間かけて投入し、さらに3時間反応させた。反応終了後、酢酸エチル100gを仕込み、さらにイオン交換水50gを仕込んで攪拌し、次いで分液した。その後、1%シュウ酸水溶液50gを仕込んで攪拌し、分液することにより脱金属を行った。次にイオン交換水50gでの洗浄を4回行ったあと、オイル層を濃縮した。濃縮マスにトルエン100g

を仕込んで20℃まで冷却し、濾過後、トルエン50gでリンスした。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、化合物2を7.21g得た。定量純度97.1%。

【0051】質量分析: MS 468

【0052】(3) 化合物2のキノンジアジドスルホンエステル化

【0053】100mlの四つ口フラスコに化合物2を0.47g、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライドを0.54gおよび1, 4-ジオキサンを5.03g仕込んで25℃に調温し、そこへトリエチルアミン0.24gを1時間かけて滴下し、その後さらに3時間反応させた。反応終了後、酢酸0.06gで中和し、濾過した。その濾液を酢酸0.3gおよびイオン交換水30gの混合液中に投入し、1時間攪拌したあと濾過し、洗浄した。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、0.92gの感光剤Bを得た。

【0054】メイン成分の質量分析値: MS 932

【0055】合成例3

(1) 4-ヒドロキシメチル-2, 5-ジメチルフェノールの製造

【0056】5リットルの四つ口フラスコに、2, 5-キシレノール610.9g、水酸化ナトリウム200gおよび水2500gを仕込み、12℃で攪拌しながら、37%ホルマリン565gを1時間30分かけて滴下し、その後さらに4時間反応させた。反応終了後、28%アンモニア水89gを仕込んで30分攪拌してから、酢酸400gを仕込み、次いで濾過し、水洗した。得られた濾過物を乾燥することにより、4-ヒドロキシメチル-2, 5-ジメチルフェノール609gを得た。LC純度99%。

【0057】質量分析: MS 152

¹H-NMR (アセトン) δ(ppm): 2.12 (s, 3H); 2.21 (s, 3H); 3.76 (brs, 1H); 4.50 (s, 2H); 6.61 (s, 1H); 7.01 (s, 1H); 7.99 (brs, 1H)。

【0058】(2) 4-(4-ヒドロキシ-3-メチルベンジル)-2, 5-ジメチルフェノールの製造

【0059】1リットルの四つ口フラスコに、パラトルエンスルホン酸4.76g、オルソクレゾール54.07gおよびメタノール108.14gを仕込んで30℃に調温し、そこへ4-ヒドロキシメチル-2, 5-ジメチルフェノール38.05gを10分割して1時間かけて投入し、その後さらに2時間反応させた。反応終了後、トルエン200gおよび酢酸エチル200gを仕込み、さらにイオン交換水200gを仕込んで攪拌したあと分液した。その後、1%シュウ酸水溶液200gを仕込んで攪拌し、分液することにより脱金属を行った。次にイオン交換水200gでの洗浄を4回行ったあと、オイル層を濃縮した。濃縮マスにトルエン200gを仕込んで20℃まで冷却し、濾過したあと、トルエン200gでリンスした。この濾過物を酢酸エチル200gに溶解し、さ

らにトルエン200gを仕込んで濃縮した。濃縮マスにトルエン200gを仕込んで20℃まで冷却し、濾過したあと、トルエン200gでリンスした。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、4-(4-ヒドロキシ-3-メチルベンジル)-2, 5-ジメチルフェノール20.12gを得た。定量純度90.05%。

【0060】質量分析: MS 242

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ(ppm): 2.03 (s, 9H); 3.63 (s, 2H); 6.53 (s, 1H); 6.64 (d, J = 7.9 Hz, 1H); 6.67 (d, J = 7.9 Hz, 1H); 6.78 (s, 1H); 6.78 (s, 1H); 8.90 (s, 1H); 9.00 (s, 1H)。

【0061】(3) 4-(4-ヒドロキシ-3-メチルベンジル)-2, 5-ジメチルフェノールのジメチロール化

【0062】100mlの四つ口フラスコに上記(2)で得られた純度90.05%の4-(4-ヒドロキシ-3-メチルベンジル)-2, 5-ジメチルフェノール12.12g、水酸化ナトリウム4.8gおよび水48gを仕込んで溶解し、40℃に調温した。そこへ37%ホルマリン24.35gを1時間かけて滴下し、その後さらに2時間攪拌した。反応終了後90%酢酸水溶液10gで中和し、25℃に冷却した。次に濾過し、イオン交換水100gでリンスした。この濾過物を酢酸エチル200gに溶解し、さらにトルエン50gを加えて、濃縮した。濃縮マスにトルエン200gを仕込んで20℃まで冷却し、濾過したあと、トルエン200gでリンスした。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、2-ヒドロキシメチル-4-(4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール9.20gを得た。純度86%。

【0063】質量分析: MS 302

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ(ppm): 2.05 (s, 3H); 2.07 (s, 3H); 2.08 (s, 3H); 3.70 (s, 2H); 4.47 (s, 2H); 4.62 (s, 2H); 5.70 (brs, 2H); 6.70 (s, 1H); 6.80 (s, 2H); 8.30 (brs, 2H)。

【0064】(4) 2-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-(4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-5-メチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール(化合物3という)の製造

【0065】100mlの四つ口フラスコにパラトルエンスルホン酸0.76g、バラクレゾール17.3gおよびトルエン17.3gを仕込んで30℃に調温し、そこへ上記(3)で得られた純度86%の2-ヒドロキシメチル-4-(4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール6.05gを10分割して1時間かけて投入し、さらに2時間反応させた。反応終了後、濾過し、トルエン200gでリンスした。この濾過物をトルエン200gおよび酢酸エチル200gの混合液に仕込み、さらにイオン交換水200gを仕込んで攪拌し、分液した。その後、1%シュウ酸

水溶液200gを仕込んで攪拌し、分液することにより脱金属を行った。次にイオン交換水200gでの洗浄を4回行ったあと、オイル層を濃縮した。濃縮マスにトルエン200gを仕込んで20℃まで冷却し、濾過したあとトルエン200gでリンスした。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、化合物3を3.52g得た。定量純度95.8%。

【0066】質量分析: MS 482

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ(ppm): 1.88 (s, 3H); 1.98 (s, 3H); 2.07 (s, 6H); 2.12 (s, 3H); 3.62 (s, 2H); 3.70 (s, 2H); 3.84 (s, 2H); 6.30 (s, 1H); 6.57 (s, 1H); 6.65 (d, J = 7.9 Hz, 1H); 6.66 (s, 1H); 6.67 (s, 1H); 6.68 (s, 1H); 6.70 (d, J = 7.9 Hz, 1H); 6.75 (d, J = 7.9 Hz, 1H); 6.80 (d, J = 7.9 Hz, 1H); 8.00 (brs, 2H); 9.31 (brs, 2H).

【0067】(5) 化合物3のキノンジアジドスルホン酸エステル化

【0068】100mlの四つ口フラスコに化合物3を0.96g、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニクロライドを1.07gおよび1, 4-ジオキサンを10.2g仕込んで25℃に調温し、そこへトリエチルアミン0.49gを1時間かけて滴下し、その後さらに3時間反応させた。反応終了後、酢酸0.13gで中和し、濾過した。その濾液を酢酸0.5gおよびイオン交換水50gの混合液中に投入し、1時間攪拌したあと濾過し、洗浄した。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、1.88gの感光剤Cを得た。

【0069】メイン成分の質量分析値: MS 946

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ(ppm): 1.68 (s, 3H); 1.97 (s, 3H); 2.03 (s, 6H); 2.08 (s, 3H); 3.72 (s, 2H); 3.82 (s, 2H); 3.83 (s, 2H); 6.27 (s, 1H); 6.35 (s, 1H); 6.58 (s, 1H); 6.61 (d, J = 7.9 Hz, 1H); 6.66 (d, J = 7.9 Hz, 1H); 6.71 (s, 1H); 6.75 (s, 1H); 6.85 (d, J = 7.9 Hz, 1H); 6.91 (d, J = 7.9 Hz, 1H); 7.31 (d, J = 8.3 Hz, 1H); 7.41 (d, J = 8.3 Hz, 1H); 7.61 (d, J = 8.2, 8.3 Hz, 1H); 7.62 (dd, J = 8.2, 8.3 Hz, 1H); 7.73 (d, J = 8.3 Hz, 1H); 7.74 (d, J = 8.3 Hz, 1H); 8.05 (s, 1H); 8.08 (s, 1H); 8.16 (d, J = 8.2 Hz, 1H); 8.24 (d, J = 8.2 Hz, 1H); 8.54 (d, J = 8.3 Hz, 1H); 8.62 (d, J = 8.3 Hz, 1H).

【0070】合成例4

(1) 4-(2-ヒドロキシ-4, 5-ジメチルベンジル)-2, 5-ジメチルフェノールの製造

【0071】1リットルの四つ口フラスコに、パラトルエンスルホン酸1.90g、3, 4-キシレノール24.43gおよびトルエン48.87gを仕込んで30℃に調温し、そこへ4-ヒドロキシメチル-2, 5-ジメチルフェノール7.61gを10分割して1時間かけて投入し、その後さらに2時間反応させた。反応終了後、トルエン

50gおよび酢酸エチル50gを仕込み、さらにイオン交換水50gを仕込んで攪拌したあと分液した。その後1%シュウ酸水溶液50gを仕込んで攪拌し、分液することにより脱金属を行った。次にイオン交換水50gでの洗浄を4回行ったあと、オイル層を濃縮した。濃縮マスにトルエン100gを仕込んで20℃まで冷却し、濾過したあとトルエン200gでリンスした。この濾過物を酢酸エチル50gに溶解し、さらにトルエン200gを仕込んで濃縮した。濃縮マスにトルエン100gを仕込んで20℃まで冷却し、濾過したあとトルエン100gでリンスした。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、4-(2-ヒドロキシ-4, 5-ジメチルベンジル)-2, 5-ジメチルフェノール8.82gを得た。定量純度90.85%。

【0072】質量分析: MS 258

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ(ppm): 1.99 (s, 3H); 2.01 (s, 3H); 2.06 (s, 3H); 2.09 (s, 3H); 3.60 (s, 2H); 6.46 (s, 1H); 6.56 (s, 1H); 6.59 (s, 1H); 6.70 (s, 1H); 8.88 (s, 1H); 8.94 (s, 1H).

【0073】(2) 4-(2-ヒドロキシ-4, 5-ジメチルベンジル)-2, 5-ジメチルフェノールのジメチロール化

【0074】100mlの四つ口フラスコに上記(1)で得られた純度90.85%の4-(2-ヒドロキシ-4, 5-ジメチルベンジル)-2, 5-ジメチルフェノール7.69g、水酸化ナトリウム2.88gおよび水28.8gを仕込んで溶解させ、40℃に調温した。そこへ、37%ホルマリン14.61gを1時間かけて滴下し、その後さらに1時間攪拌した。反応終了後、90%酢酸水溶液6gで中和し、25℃に冷却した。次に酢酸エチル100gおよびトルエン20gを仕込み、分液したあと濃縮して、2-ヒドロキシメチル-4-(2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-4, 5-ジメチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール9.20gを得た。純度60%。

【0075】質量分析: MS 316

【0076】(3) 2-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-[2-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4, 5-ジメチルベンジル]-3, 6-ジメチルフェノール(化合物4という)の製造

【0077】100mlの四つ口フラスコに、パラトルエンスルホン酸0.95g、バラクレゾール21.63gおよびトルエン21.63gを仕込んで30℃に調温し、そこへ、上記(2)で得られた純度60%の2-ヒドロキシメチル-4-(2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-4, 5-ジメチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール7.91gを10分割して1時間かけて投入し、さらに1時間反応させた。反応終了後、濾過し、トルエン100gでリンスした。この濾過物を、トルエン50gお

よび酢酸エチル300gの混合液に仕込み、さらにイオン交換水200gを仕込んで攪拌し、分液した。その後、1%シュウ酸水溶液200gを仕込んで攪拌し、分液することにより脱金属を行った。次にイオン交換水200gでの洗浄を4回行ったあと、オイル層を濃縮した。濃縮マスにトルエン200gを仕込んで20℃まで冷却し、濾過したあと、トルエン200gでリンスした。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、化合物4を2.62g得た。定量純度93.9%。

【0078】質量分析: MS 482

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ (ppm): 1.88 (s, 3H); 1.93 (s, 3H); 1.96 (s, 6H); 2.00 (s, 3H); 2.13 (s, 3H); 3.75 (s, 2H); 3.88 (s, 4H); 6.32 (s, 1H); 6.35 (s, 1H); 6.38 (s, 1H); 6.66 (d, J = 5.8 Hz, 1H); 6.70 (s, 1H); 6.71 (d, J = 5.8 Hz, 1H); 6.74 (d, J = 5.8 Hz, 1H); 6.75 (d, J = 5.8 Hz, 1H); 7.97 (brs, 3H); 8.02 (brs, 1H); 9.21 (brs, 1H); 9.28 (brs, 1H)。

【0079】(4) 化合物4のキノンジアジドスルホン酸エステル化

【0080】100mlの四つ口フラスコに化合物4を0.40g、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライドを0.43gおよび1, 4-ジオキサンを4.14g仕込んで25℃に調温し、そこへトリエチルアミン0.19gを1時間かけて滴下し、その後さらに3時間反応させた。反応終了後、酢酸0.05gで中和し、濾過した。その濾液を酢酸0.4gおよびイオン交換水40gの混合液中に投入し、1時間攪拌したあと濾過し、洗浄した。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、0.74gの感光剤Dを得た。

【0081】メイン成分の質量分析値: MS 960

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ (ppm): 1.70 (s, 3H); 1.78 (s, 3H); 1.99 (s, 3H); 2.04 (s, 3H); 2.07 (s, 3H); 2.13 (s, 3H); 3.74 (s, 2H); 3.85 (brs, 4H); 6.34 (s, 1H); 6.40 (brs, 2H); 6.63 (d, J = 7.1 Hz, 1H); 6.66 (d, J = 7.1 Hz, 1H); 6.70 (s, 1H); 6.89 (s, 1H); 6.94 (s, 1H); 7.43 (d, J = 6.8 Hz, 1H); 7.47 (d, J = 6.8 Hz, 1H); 7.64 (m, 1H); 7.67 (m, 1H); 7.74 (d, J = 6.8 Hz, 1H); 7.79 (d, J = 6.8 Hz, 1H); 8.08 (brs, 1H); 8.12 (brs, 1H); 8.23 (d, J = 7.2 Hz, 1H); 8.27 (d, J = 7.2 Hz, 1H); 8.60 (d, J = 7.3 Hz, 1H); 8.64 (d, J = 7.3 Hz, 1H)。

【0082】合成例5

(1) 4, 4'-メチレンビス〔2-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-6-メチルフェノール〕(化合物5という)の製造

【0083】500mlの四つ口フラスコに、バラクレゾール54.07g、トルエン30.64gおよびパラトルエンスルホン酸0.48gを仕込み、50℃にて、4, 4'-メチレンビス(2-ヒドロキシメチル-6-メチルフェ

ノール) 7.21gを1時間かけて分割投入し、さらに3時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチル200gを加え、さらに蒸留水50gを加えて洗浄し、この蒸留水50gによる洗浄をさらに4回繰り返したあと、オイル層を濃縮した。この濃縮物にトルエン50gを仕込み、析出した結晶を濾過したあと、トルエン50gで2回リンスした。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、化合物5を3.26g得た。

【0084】質量分析: MS 468

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ (ppm): 2.08 (s, 6H); 2.10 (s, 6H); 3.52 (s, 2H); 3.72 (s, 4H); 6.63 (s, 2H); 6.74 (m, 6H); 6.80 (m, 2H); 8.10 (s, 2H); 9.41 (brs, 2H)。

【0085】(2) 化合物5のキノンジアジドスルホン酸エステル化

【0086】100mlの四つ口フラスコに化合物5を0.42g、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライドを0.48gおよび1, 4-ジオキサンを4.53g仕込んで完溶させ、そこへ20~30℃でトリエチルアミン0.22gを1時間かけて滴下した。滴下終了後、30℃でさらに3時間攪拌した。次に酢酸0.05gで中和し、濾過した。その濾液を酢酸0.4gおよびイオン交換水40gの混合液中に投入し、1時間攪拌したあと濾過し、洗浄した。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、0.82gの感光剤Eを得た。

【0087】メイン成分の質量分析値: MS 932

【0088】合成例6

(1) 1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-1-フェニルエタンのジメチロール化

【0089】100mlの四つ口フラスコに1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-1-フェニルエタン〔本州化学(株)製の"Bis-OC-AP"〕25.47g、水酸化ナトリウム4.48gおよび水44.8gを仕込んで溶解させ、50℃に調温した。そこへ37%ホルマリン25.97gを1時間かけて滴下し、その後さらに1時間攪拌した。反応終了後、90%酢酸水溶液11gで中和し、25℃に冷却した。次に酢酸エチル100gおよびトルエン20gを仕込み、分液したあと濃縮して、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルフェニル)-1-フェニルエタン30.2gを得た。純度85%。

【0090】質量分析: MS 378

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ (ppm): 1.90 (s, 3H); 2.07 (s, 6H); 4.50 (s, 4H); 6.65 (brs, 1H); 6.70 (brs, 1H); 6.82 (brs, 2H); 7.03 (s, 1H); 7.06 (s, 1H); 7.16 (m, 1H); 7.25 (m, 2H); 6.50-8.50 (4H)。

【0091】(2) 1, 1-ビス〔4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-5-メチルフェニル〕-1-フェニルエタン(化合物6という)の

製造

【0092】100mlの四つ口フラスコに、パラトルエンスルホン酸0.38g、バラクレゾール3.24gおよびトルエン6.49gを仕込んで30℃に調温し、そこへ、上記(1)で得られた純度85%の1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルフェニル)-1-フェニルエタン3.78gを10分割して1時間かけて投入し、さらに1時間反応させた。反応終了後、酢酸エチル30gを仕込み、さらにイオン交換水50gを仕込んで攪拌し、分液した。その後、1%シュウ酸水溶液50gを仕込んで攪拌し、分液することにより脱金属を行った。次にイオン交換水50gでの洗浄を4回行ったあと、オイル層を濃縮した。濃縮マスをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離して、化合物6を1.5g得た。定量純度95.6%。

【0093】質量分析: MS 522

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ(ppm): 1.92 (s, 3H); 2.04 (s, 6H); 2.06 (s, 6H); 3.68 (s, 4H); 6.55 (brs, 2H); 6.59 (brs, 2H); 6.65 (m, 4H); 6.75 (m, 2H); 7.00 (d, J = 8.8 Hz, 2H); 7.14 (m, 1H); 7.20 (m, 2H); 8.10 (s, 2H); 9.34 (s, 2H).

【0094】(3) 化合物6のキノンジアジドスルホン酸エステル化

【0095】100mlの四つ口フラスコに化合物6を0.84g、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライドを0.81gおよび1, 4-ジオキサンを8.22g仕込んで25℃に調温し、そこへトリエチルアミン0.36gを1時間かけて滴下し、その後さらに3時間反応させた。反応終了後、酢酸0.09gで中和し、濾過した。その濾液を酢酸0.5gおよびイオン交換水50gの混合液中に投入し、1時間攪拌したあと濾過し、洗浄した。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、1.57gの感光剤Fを得た。

【0096】メイン成分の質量分析値: MS 1022

【0097】合成例7

(1) 1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)シクロヘキサンのジメチロール化

【0098】100mlの四つ口フラスコに、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)シクロヘキサン〔本州化学(株)製の"Bis-OC-Z"〕23.71g、水酸化ナトリウム4.48g、および水44.8gを仕込んで溶解させ、50℃に調温した。そこへ37%ホルマリン25.97gを1時間かけて滴下し、その後さらに1時間攪拌した。反応終了後、90%酢酸水溶液11gで中和し、25℃に冷却した。次に酢酸エチル100gおよびトルエン20gを仕込み、分液したあと濃縮して、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルフェニル)シクロヘキサン28.5gを得た。純度79%。

【0099】質量分析: MS 356

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ(ppm): 1.44 (brs, 6H); 2.08 (s, 6H); 2.14 (brs, 4H); 4.50 (d, J = 6.3 Hz, 4H); 5.25 (t, J = 6.3 Hz, 2H); 6.85 (s, 2H); 7.00 (s, 1H); 8.16 (brs, 2H).

【0100】(2) 1, 1-ビス〔4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-5-メチルフェニル〕シクロヘキサン(化合物7という)の製造

【0101】100mlの四つ口フラスコに、パラトルエンスルホン酸0.38g、バラクレゾール8.65gおよびトルエン17.30gを仕込んで30℃に調温し、そこへ上記(1)で得られた純度79%の1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルフェニル)シクロヘキサン3.78gを10分割して1時間かけて投入し、さらに1時間反応させた。反応終了後、酢酸エチル30gを仕込み、さらにイオン交換水50gを仕込んで攪拌し、分液した。その後、1%シュウ酸水溶液50gを仕込んで攪拌し、分液することにより脱金属を行った。次にイオン交換水50gでの洗浄を4回行ったあと、オイル層を濃縮した。濃縮マスをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離して、化合物7を0.70g得た。定量純度95.6%。

【0102】質量分析: MS 538

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ(ppm): 1.38 (brs, 6H); 2.05 (brs, 4H); 2.07 (s, 6H); 2.08 (s, 6H); 3.71 (s, 4H); 6.67 (d, J = 6.8 Hz, 2H); 6.70 (s, 2H); 6.71 (s, 2H); 6.79 (d, J = 6.8 Hz, 2H); 6.90 (s, 2H); 8.00 (s, 2H); 9.39 (s, 2H).

【0103】(3) 化合物7のキノンジアジドスルホン酸エステル化

【0104】100mlの四つ口フラスコに化合物7を0.70g、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライドを0.70gおよび1, 4-ジオキサンを6.98g仕込んで25℃に調温し、そこへトリエチルアミン0.32gを1時間かけて滴下し、その後さらに3時間反応させた。反応終了後、酢酸0.08gで中和し、濾過した。その濾液を酢酸0.5gおよびイオン交換水50gの混合液中に投入し、1時間攪拌したあと濾過し、洗浄した。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、1.34gの感光剤Gを得た。

【0105】メイン成分の質量分析値: MS 1000

【0106】合成例8

(1) 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)プロパンのジメチロール化

【0107】100mlの四つ口フラスコに、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)プロパン〔本州化学(株)製の"Bis-OIPP-A"〕25.00g、水酸化ナトリウム4.48gおよび水44.8gを仕込んで溶解させ、50℃に調温した。そこへ37%ホルマ

リン25.97 gを1時間かけて滴下し、その後さらに1時間攪拌した。反応終了後、90%酢酸水溶液11 gで中和し、25℃に冷却した。次に酢酸エチル100 gおよびトルエン20 gを仕込み、分液したあと濃縮して、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-イソプロピルフェニル)プロパン28.2 gを得た。純度82%。

【0108】質量分析: MS 372

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ(ppm): 1.06 (s, 6H); 1.08 (s, 6H); 1.55 (s, 6H); 3.20 (m, 2H); 4.52 (s, 4H); 5.40 (brs, 2H); 6.82 (s, 2H); 6.90 (s, 2H); 8.20 (brs, 2H)。

【0109】(2) 2, 2-ビス[4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-5-イソプロピルフェニル]プロパン(化合物8という)の製造

【0110】100 mlの四つ口フラスコに、パラトルエンスルホン酸0.38 g、バラクレゾール8.65 gおよびトルエン17.30 gを仕込んで30℃に調温し、そこへ上記(1)で得られた純度82%の2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-イソプロピルフェニル)プロパン3.73 gを10分割して1時間かけて投入し、さらに1時間反応させた。反応終了後、酢酸エチル30 gを仕込み、さらにイオン交換水50 gを仕込んで攪拌し、分液した。その後、1%シュウ酸水溶液50 gを仕込んで攪拌し、分液することにより脱金属を行った。次にイオン交換水50 gでの洗浄を4回行ったあと、オイル層を濃縮した。濃縮マスをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離して、化合物8を0.3 g得た。定量純度96.6%。

【0111】質量分析: MS 552

【0112】(3) 化合物8のキノンジアジドスルホン酸エステル化

【0113】100 mlの四つ口フラスコに化合物8を0.33 g、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンクロライドを0.32 gおよび1, 4-ジオキサンを3.27 g仕込んで25℃に調温し、そこへトリエチルアミン0.15 gを1時間かけて滴下し、その後さらに3時間反応させた。反応終了後、酢酸0.04 gで中和し、濾過した。その濾液を酢酸0.3 gおよびイオン交換水30 gの混合液中に投入し、1時間攪拌したあと濾過し、洗浄した。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、0.64 gの感光剤Hを得た。

【0114】メイン成分の質量分析値: MS 1016

【0115】合成例9

(1) 2, 6-ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルベンジル)-4-メチルフェノールのジメチロール化

【0116】3リットルの四つ口フラスコに、2, 6-ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルベンジル)-4-メチルフェノール263.6 g、水酸化ナトリウム6

7.2 g、水1169.3 gおよびテトラヒドロフラン107.5 gを仕込んで溶解させ、40℃に調温した。そこへ37%ホルマリン340.9 gを1時間かけて滴下し、その後同温度でさらに2時間攪拌した。反応終了後、90%酢酸水溶液134.4 gで中和し、25℃に冷却した。析出した結晶を濾過し、イオン交換水1000 gでリンスした。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、2, 6-ビス(4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-2, 5-ジメチルベンジル)-4-メチルフェノール265 gを得た。純度80%。

【0117】質量分析: MS 436

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ(ppm): 1.95 (s, 3H); 2.05 (s, 6H); 2.10 (s, 6H); 3.78 (s, 4H); 4.65 (s, 4H); 5.23 (brs, 2H); 6.31 (s, 2H); 6.70 (s, 2H); 8.18 (brs, 1H); 8.60 (brs, 2H)。

【0118】(2) 2, 6-ビス[4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-2, 5-ジメチルベンジル]-4-メチルフェノール(化合物9という)の製造

【0119】1リットルの四つ口フラスコに、パラトルエンスルホン酸1.90 g、バラクレゾール86.51 gおよびトルエン176.83 gを仕込んで30℃に調温した。そこへ、上記(1)で得られた純度80%の2, 6-ビス(4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-2, 5-ジメチルベンジル)-4-メチルフェノール21.83 gを10分割して1時間30分かけて投入し、その後さらに3時間反応させた。反応終了後、濾過し、トルエン200 gでリンスした。得られた濾過物を、トルエン200 gと酢酸エチル400 gの混合液に80℃で仕込んで溶解させ、さらにイオン交換水400 gを加えて攪拌し、分液した。その後、1%シュウ酸水溶液400 gを仕込んで攪拌し、分液することにより脱金属を行った。次にイオン交換水400 gでの洗浄を4回行ったあと、オイル層を濃縮した。濃縮マスをトルエン200 gを加えて20℃まで冷却し、濾過後、トルエン200 gでリンスした。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、化合物9を22.87 g得た。定量純度94.6%。

【0120】質量分析: MS 616

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ(ppm): 1.88 (s, 6H); 1.95 (s, 3H); 2.03 (s, 6H); 2.13 (s, 6H); 3.78 (s, 4H); 3.88 (s, 4H); 6.28 (s, 2H); 6.32 (s, 2H); 6.68 (d, J = 8.2 Hz, 2H); 6.70 (s, 2H); 6.74 (d, J = 8.2 Hz, 2H); 7.95 (brs, 2H); 8.12 (brs, 1H); 9.20 (brs, 2H)。

【0121】(3) 化合物9のキノンジアジドスルホン酸エステル化

【0122】100 mlの四つ口フラスコに、化合物9を1.85 g、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンクロライドを1.61 g、および1, 4-ジオキサンを17.33 g仕込んで25℃に調温した。そこへトリ

21

エチルアミン0.73 gを1時間かけて滴下し、その後さらに3時間反応させた。反応終了後、酢酸0.18 gで中和し、濾過した。その濾液を、酢酸0.8 gおよびイオン交換水80 gの混合液中に投入して1時間攪拌し、析出した結晶を濾過し、洗浄した。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、3.23 gの感光剤Iを得た。

【0123】メイン成分の質量分析値： MS 1080

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ (ppm) : 1.70 (s, 6H); 1.95 (s, 3H); 2.05 (s, 6H); 2.13 (s, 6H); 3.75 (s, 4H); 3.86 (s, 4H); 6.22 (s, 2H); 6.40 (s, 2H); 6.65 (d, J = 8.2 Hz, 2H); 6.72 (s, 2H); 6.88 (d, J = 8.2 Hz, 2H); 7.42 (d, J = 7.9 Hz, 2H); 7.64 (t, J = 7.9 Hz, 2H); 7.75 (d, J = 7.9 Hz, 2H); 8.04 (s, 2H); 8.15 (s, 1H); 8.25 (d, J = 7.9 Hz, 2H); 8.62 (d, J = 7.9 Hz, 2H).

【0124】合成例10

(1) 2, 3, 5-トリメチルフェノールのジメチロール化

【0125】2リットルの四つ口フラスコに2, 3, 5-トリメチルフェノール136.19 g、水酸化ナトリウム48.0 gおよび水480 gを仕込んで溶解し、40℃に調温した。そこへ37%ホルマリン486.91 gを1時間かけて滴下し、その後同温度でさらに3時間攪拌した。反応終了後、90%酢酸水溶液180.15 gで中和してから25℃に冷却し、濾過した。濾液を酢酸エチル1000 gで抽出し、酢酸エチル層を水洗してから濃縮した。濃縮マスにトルエン500 gを仕込み、20℃まで冷却してから濾過し、トルエン400 gでリンスした。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、2, 4-ビス(ヒドロキシメチル)-3, 5, 6-トリメチルフェノール100 gを得た。純度90%。

【0126】質量分析： MS 196

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ (ppm) : 2.06 (s, 3H); 2.19 (s, 3H); 2.21 (s, 3H); 4.41 (d, J = 8.2 Hz, 2H); 4.43 (t, J = 8.2 Hz, 1H); 4.62 (s, 2H); 5.41 (brs, 1H); 8.80 (brs, 1H).

【0127】(2) 2, 4-ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルベンジル)-3, 5, 6-トリメチルフェノールの製造

【0128】5リットルの四つ口フラスコに硫酸5.88 g、2, 5-キシレンオール293.2 gおよびメタノール293.2 gを仕込んで30℃に調温した。そこへ、純度90%の2, 4-ビス(ヒドロキシメチル)-3, 5, 6-トリメチルフェノール117.75 gを10分割して1時間かけて投入し、その後同温度でさらに2時間反応させた。反応終了後、トルエン500 gおよび酢酸エチル1000 gを仕込み、さらにイオン交換水1000 gを仕込んで攪拌したあと、分液した。その後オイル層に1%シュウ酸水溶液1000 gを仕込んで攪拌し、分液

22

することにより脱金属を行った。次にイオン交換水1000 gでの洗浄を4回行ったあと、オイル層を濃縮した。濃縮マスにトルエン500 gを加えて20℃まで冷却し、濾過後、トルエン200 gでリンスした。この濾過物を酢酸エチル500 gに仕込んで溶解し、オイル層を濃縮した。濃縮マスにトルエン500 gを仕込み、20℃まで冷却してから濾過し、さらにトルエン200 gでリンスした。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、2, 4-ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルベンジル)-3, 5, 6-トリメチルフェノールを98.6 g得た。定量純度99.38%。

【0129】質量分析： MS 404

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ (ppm) : 1.81 (s, 3H); 1.89 (s, 6H); 2.00 (s, 3H); 2.12 (s, 3H); 2.22 (s, 6H); 3.68 (s, 2H); 3.78 (s, 2H); 6.08 (s, 1H); 6.15 (s, 1H); 6.58 (s, 1H); 6.60 (s, 1H); 7.80 (s, 1H); 8.80 (s, 1H); 8.85 (s, 1H).

【0130】(3) 2, 4-ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルベンジル)-3, 5, 6-トリメチルフェノールのジメチロール化

【0131】500 mlの四つ口フラスコに、上記(2)で得られた純度99.38%の2, 4-ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルベンジル)-3, 5, 6-トリメチルフェノール40.45 g、水酸化ナトリウム14.40 g、水144 gおよびテトラヒドロフラン14.40 gを仕込んで溶解し、40℃に調温した。そこへ37%ホルマリン48.69 gを1時間かけて滴下し、その後同温度でさらに3時間攪拌した。反応終了後、90%酢酸水溶液18.02 gで中和してから25℃に冷却し、濾過した。濾過物を酢酸エチル100 gおよびテトラヒドロフラン14.40 gの混合液に溶解し、水洗してからオイル層を濃縮した。濃縮マスにトルエン100 gを仕込み、20℃まで冷却してから濾過し、トルエン100 gでリンスした。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、2, 4-ビス(4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-2, 5-ジメチルベンジル)-3, 5, 6-トリメチルフェノール36.8 gを得た。純度75%。

【0132】質量分析： MS 464

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ (ppm) : 1.78 (s, 3H); 1.93 (s, 6H); 2.01 (s, 3H); 2.13 (s, 3H); 2.26 (s, 6H); 3.71 (s, 2H); 3.81 (s, 2H); 4.67 (s, 4H); 5.22 (brs, 2H); 6.08 (s, 1H); 6.13 (s, 1H); 7.78 (brs, 1H); 8.46 (brs, 1H); 8.47 (brs, 1H).

【0133】(4) 2, 4-ビス(4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-2, 5-ジメチルベンジル)-3, 5, 6-トリメチルフェノール(化合物10という)の製造

【0134】200 mlの四つ口フラスコに、パラトルエンスルホン酸0.57 g、バラクレゾール38.93 gおよびトルエン38.93 gを仕込み、30℃に調温した。

そこへ、上記(3)で得られた純度75%の2, 4-ビス(4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-2, 5-ジメチルベンジル)-3, 5, 6-トリメチルフェノール13.94 gを10分割して1時間30分かけて投入し、その後同温度でさらに2時間反応させた。反応終了後、析出した結晶を濾過し、トルエン100 gでリンスした。この濾過物を、トルエン100 gおよび酢酸エチル200 gの混合液に60℃で仕込んで溶解させ、さらにイオン交換水200 gを仕込んで攪拌したあと分液した。オイル層に1%シュウ酸水溶液200 gを加えて攪拌し、分液することにより脱金属を行った。次にイオン交換水200 gでの洗浄を4回行ったあと、オイル層を濃縮した。濃縮マスにトルエン100 gを加えて20℃まで冷却し、濾過後、トルエン100 gでリンスした。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、化合物10を10.3 g得た。定量純度94.9%。

【0135】質量分析: MS 644

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ(ppm): 1.8 1 (s, 3H); 2.01 (s, 12H); 2.11 (s, 6H); 2.16 (s, 3H); 2.29 (s, 3H); 3.72 (s, 2H); 3.82 (s, 2H); 3.90 (s, 4H); 6.10 (s, 1H); 6.18 (s, 1H); 6.38 (s, 1H); 6.40 (s, 1H); 6.70 (d, J = 7.1 Hz, 2H); 6.75 (d, J = 7.1 Hz, 2H); 7.93 (brs, 3H); 9.24 (brs, 2H).

【0136】(5) 化合物10のキノンジアドスルホン酸エステル化

【0137】100 mlの四つ口フラスコに、化合物10を0.97 g、1, 2-ナフトキノンジアド-5-スルホンクロライドを0.81 g、および1, 4-ジオキサンを8.87 g仕込み、25℃に調温した。そこへトリエチルアミン0.36 gを1時間かけて滴下し、その後さらに3時間反応させた。反応終了後、酢酸0.09 gで中和し、濾過した。その濾液を、酢酸0.5 gおよびイオン交換水50 gの混合溶液に加えて1時間攪拌したあと、析出した結晶を濾過し、洗浄した。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、1.65 gの感光剤Jを得た。

【0138】メイン成分の質量分析値: MS 1108

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ(ppm): 1.7 9 (s, 3H); 1.95 (s, 12H); 2.00 (s, 3H); 2.04 (s, 6H); 2.17 (s, 3H); 3.70 (s, 2H); 3.80 (s, 2H); 3.87 (s, 2H); 3.90 (s, 2H); 6.10 (s, 1H); 6.17 (s, 1H); 6.40 (s, 1H); 6.45 (s, 1H); 6.65 (d, J = 7.8 Hz, 2H); 6.90 (d, J = 7.8 Hz, 2H); 7.44 (d, J = 7.4 Hz, 2H); 7.69 (t, J = 7.2 Hz, 2H); 7.76 (d, J = 7.4 Hz, 2H); 7.91 (brs, 3H); 8.26 (d, J = 7.2 Hz, 2H); 8.61 (d, J = 7.2 Hz, 2H).

【0139】合成例11

(1) 1, 4-ビス[1-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼンのジメチロール化

【0140】100 mlの四つ口フラスコに、1, 4-ビス[1-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン〔本州化学(株)製の"Bis-OC-P"〕29.96 g、水酸化ナトリウム4.48 gおよび水44.8 gを仕込んで溶解させ、50℃に調温した。そこへ37%ホルマリン25.97 gを1時間かけて滴下し、その後さらに1時間攪拌した。反応終了後、90%酢酸水溶液11 gで中和し、25℃に冷却した。次に酢酸エチル100 gおよびトルエン20 gを仕込み、分液したあと濃縮した。濃縮マスにヘキサン100 gを仕込んで25℃まで冷却し、濾過したあと、ヘキサン100 gでリンスした。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、1, 4-ビス[1-(4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン28.75 gを得た。純度90%。

【0141】質量分析: MS 434

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ(ppm): 1.5 5 (s, 12H); 2.10 (s, 6H); 4.50 (s, 4H); 5.25 (brs, 2H); 6.80 (s, 2H); 6.93 (s, 2H); 7.07 (s, 4H); 8.22 (brs, 2H).

【0142】(2) 1, 4-ビス[1-(4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-5-メチルフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン(化合物11という)の製造

【0143】100 mlの四つ口フラスコにバタトルエンスルホン酸0.76 g、バラクレゾール17.3 gおよびトルエン34.6 gを仕込んで30℃に調温し、そこへ上記(1)で得られた純度90%の1, 4-ビス[1-(4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン8.69 gを10分割して1時間かけて投入し、さらに1時間反応させた。反応終了後、酢酸エチル30 gを仕込み、さらにイオン交換水50 gを仕込んで攪拌し、分液した。その後、1%シュウ酸水溶液50 gを仕込んで攪拌し、分液することにより脱金属を行った。次にイオン交換水50 gでの洗浄を4回行ったあと、オイル層を濃縮した。濃縮マスにトルエン100 gを仕込み、25℃まで冷却してから濾過し、さらにトルエン100 gでリンスした。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、化合物11を6.82 g得た。純度95%。

【0144】質量分析: MS 614

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ(ppm): 1.5 1 (s, 12H); 2.05 (s, 6H); 2.10 (s, 6H); 3.72 (s, 4H); 6.65 (d, J = 6.9 Hz, 2H); 6.70 (s, 2H); 6.75 (s, 2H); 6.79 (d, J = 6.9 Hz, 2H); 6.84 (s, 2H); 7.0 2 (s, 4H); 8.10 (s, 2H); 9.38 (s, 2H).

【0145】(3) 化合物11のキノンジアドスルホン酸エステル化

【0146】100 mlの四つ口フラスコに、化合物11を0.61 g、1, 2-ナフトキノンジアド-5-スル

ホニルクロライドを0.54 g、および1, 4-ジオキサンを5.76 g仕込んで25℃に調温し、そこへトリエチルアミン0.24 gを1時間かけて滴下し、その後さらに3時間反応させた。反応終了後、酢酸0.06 gで中和し、濾過した。その濾液を酢酸0.5 gおよびイオン交換水50 gの混合液中に投入し、1時間攪拌したあと濾過し、洗浄した。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、1.11 gの感光剤Kを得た。

【0147】メイン成分の質量分析値: MS 1078

【0148】合成例12

(1) 3, 4-キシレノールのジメチロール化

【0149】2リットルの四つ口フラスコに、3, 4-キシレノール122.17 g、水酸化ナトリウム48 gおよび水480 gを仕込み、40℃で攪拌しながら、37%ホルマリン486.9 gを1時間かけて滴下し、その後さらに1時間反応させた。反応終了後、酢酸180.2 gを仕込み、析出した結晶を濾過し、イオン交換水でリンスした。得られた濾過物を乾燥して、2, 6-ジヒドロキシメチル-3, 4-ジメチルフェノールを139.8 g 20得た。LC純度95.4%。

【0150】質量分析: MS 182

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ (ppm): 2.18 (s, 6H); 4.68 (s, 2H); 4.84 (s, 2H); 3.80 (brs, 2H); 6.89 (s, 1H); 9.12 (brs, 1H)。

【0151】(2) 2, 6-ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルベンジル)-3, 4-ジメチルフェノールの製造

【0152】1リットルの四つ口フラスコに硫酸4.90 g、2, 5-キシレノール244.3 gおよび60%メタノール水溶液244.3 gを仕込んで30℃に調温し、そこへ上記(1)で得られた純度95.4%の2, 6-ジヒドロキシメチル-3, 4-ジメチルフェノール91.11 gを10分割して1時間かけて投入し、その後さらに2時間反応させた。反応終了後、トルエン50 gおよび酢酸エチル500 gを仕込んで攪拌したあと、分液した。その後、1%シュウ酸水溶液500 gを仕込んで攪拌し、分液することにより脱金属を行った。次にイオン交換水500 gでの洗浄を4回行ったあと、オイル層を濃縮した。濃縮マスにトルエン500 gを仕込んで20℃まで冷却し、濾過したあとトルエン200 gでリンスした。この濾過物を酢酸エチル500 gに溶解し、次に濃縮した。濃縮マスにトルエン500 gを仕込んで20℃まで冷却し、濾過したあとトルエン200 gでリンスした。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、2, 6-ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルベンジル)-3, 4-ジメチルフェノール139.8 gを得た。定量純度95.7%。

【0153】質量分析: MS 390

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ (ppm): 1.8 50

8 (s, 6H); 2.01 (s, 3H); 2.06 (s, 3H); 2.08 (s, 3H); 2.27 (s, 3H); 3.70 (s, 2H); 3.80 (s, 2H); 6.17 (s, 1H); 6.48 (s, 1H); 6.59 (s, 2H); 6.68 (s, 1H); 7.85 (s, 1H); 8.80 (s, 1H); 8.88 (s, 1H)。

【0154】(3) 2, 6-ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルベンジル)-3, 4-ジメチルフェノールのジメチロール化

【0155】100 mlの四つ口フラスコに、上記(2)で得られた純度95.7%の2, 6-ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルベンジル)-3, 4-ジメチルフェノール5.86 g、水酸化ナトリウム2.16 g、水21.6 g、およびテトラヒドロフラン2.16 gを仕込んで溶解させ、40℃に調温した。そこへ、37%ホルマリン7.30 gを1時間かけて滴下し、その後さらに1時間攪拌した。反応終了後90%酢酸水溶液3 gで中和し、25℃に冷却してから濾過した。この濾過物を酢酸エチル100 gとトルエン100 gの混合液に溶解し、水洗してからオイル層を濃縮した。濃縮マスにトルエン100 gを仕込んで20℃まで冷却し、濾過後、さらにトルエン100 gでリンスした。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、2, 6-ビス(4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-2, 5-ジメチルベンジル)-3, 4-ジメチルフェノール6.76 gを得た。純度65%。

【0156】質量分析: MS 450

【0157】(4) 2, 6-ビス(4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-2, 5-ジメチルベンジル)-3, 4-ジメチルフェノール(化合物12という)の製造

【0158】100 mlの四つ口フラスコに、パラトルエンスルホン酸0.10 g、バラクレゾール6.49 gおよびトルエン6.49 gを仕込んで30℃に調温した。そこへ、上記(3)で得られた純度65%の2, 6-ビス(4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-2, 5-ジメチルベンジル)-3, 4-ジメチルフェノール2.25 gを10分割して1時間かけて投入し、さらに1時間反応させた。反応終了後、トルエン10 gおよび酢酸エチル20 gを60℃で仕込み、さらにイオン交換水20 gを仕込んで攪拌し、分液した。その後、1%シュウ酸水溶液20 gを仕込んで攪拌し、分液することにより脱金属を行った。次にイオン交換水20 gでの洗浄を4回行ったあと、オイル層を濃縮した。濃縮マスをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離して、化合物12を0.2 g得た。定量純度96.1%。

【0159】質量分析: MS 630

【0160】(5) 化合物12のキノンジアジドスルホン酸エステル化

【0161】100 mlの四つ口フラスコに、化合物12を0.13 g、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライドを0.11 g、および1, 4-ジオキサ

ンを1.20 g仕込んで25℃に調温し、そこへトリエチルアミン0.05 gを1時間かけて滴下し、その後さらに3時間反応させた。反応終了後、酢酸0.02 gで中和し、濾過した。その濾液を酢酸0.1 gおよびイオン交換水10 gの混合液中に投入し、1時間攪拌したあと濾過し、洗浄した。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、0.21 gの感光剤Lを得た。

【0162】メイン成分の質量分析値： MS 1094

【0163】合成例13

(1) 4, 4'-メチレンビス〔2-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール〕(化合物1)のジメチロール化

【0164】4リットルの四つ口フラスコに、4, 4'-メチレンビス〔2-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール〕49.66 g、水酸化ナトリウム9.60 g、水167.1 gおよびテトラヒドロフラン18.7 gを仕込んで溶解し、40℃に調温した。そこへ3.7%ホルマリン48.7 gを1時間かけて滴下し、その後さらに5時間攪拌した。反応終了後、90%酢酸水溶液19.2 gで中和し、25℃に冷却した。その後濾過し、イオン交換水100 gでリンスした。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、4, 4'-メチレンビス〔2-(2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール〕48.2 gを得た。純度84%。

【0165】質量分析： MS 556

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ(ppm) : 1.92 (s, 6H); 2.05 (s, 6H); 2.10 (s, 6H); 3.69 (s, 2H); 3.94 (s, 4H); 4.55 (d, J = 7.2 Hz, 4H); 5.27 (t, J = 7.2 Hz, 2H); 6.27 (s, 2H); 6.60 (s, 2H); 6.85 (s, 2H); 8.06 (s, 2H); 8.45 (s, 2H)。

【0166】(2) 4, 4'-メチレンビス〔2-(2-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-5-メチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール〕(化合物13という)の製造

【0167】1リットルの四つ口フラスコに、パラトルエンスルホン酸1.14 g、バラクレゾール17.30 gおよびトルエン34.60 gを仕込んで30℃に調温した。そこへ、上記(1)で得られた純度84%の4, 4'-メチレンビス〔2-(2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール〕11.13 gを10分割して1時間30分かけて投入し、さらに3時間反応させた。反応終了後濾過し、トルエン100 gでリンスした。その濾過物を、トルエン100 gおよび酢酸エチル200 gの混合液に60℃で仕込んで溶解させ、さらにイオン交換水200 gを加えて攪拌し、分液した。その後、1%シュウ酸水溶液200 gを仕込んで攪拌し、分液することにより脱金属を行った。次にイオン交換水200 gでの洗浄を4回行った

あと、オイル層を濃縮した。濃縮マスをトルエン100 gを加えて20℃まで冷却し、濾過したあとトルエン50 gでリンスした。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、化合物13を9.89 g得た。定置純度94.7%。

【0168】質量分析： MS 736

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ(ppm) : 1.93 (s, 6H); 1.98 (s, 6H); 2.09 (s, 6H); 2.14 (s, 6H); 3.68 (s, 2H); 3.78 (s, 4H); 3.94 (s, 4H); 6.20 (s, 2H); 6.48 (s, 2H); 6.56 (s, 2H); 6.68 (d, J = 7.4 Hz, 2H); 6.80 (m, 4H); 8.05 (brs, 2H); 8.30 (brs, 2H); 9.40 (brs, 2H)。

【0169】(3) 化合物13のキノンジアジドスルホン酸エステル化

【0170】100 mlの四つ口フラスコに、化合物13を0.37 g、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンクロライドを0.27 g、および1, 4-ジオキサンを3.18 g仕込んで、25℃に調温した。そこへトリエチルアミン0.12 gを1時間かけて滴下し、その後さらに3時間反応させた。反応終了後、酢酸0.03 gで中和し、濾過した。その濾液を酢酸0.3 gとイオン交換水30 gの混合液に加えて1時間攪拌し、析出した結晶を濾過し、洗浄した。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、0.57 gの感光剤Mを得た。

【0171】メイン成分の質量分析値： MS 1200

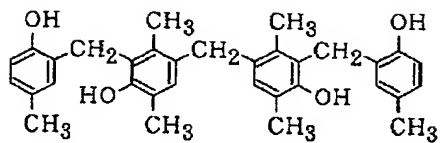
【0172】以上の合成例1~13で得られた化合物1~13 (キノンジアジドスルホン酸エステル化する前のもの)は、それぞれ次の構造を有する。

【0173】

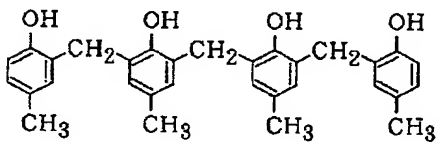
[0174]

29

化合物 1

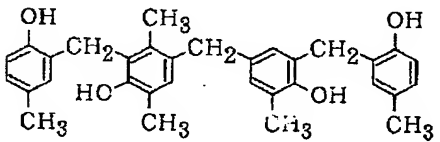


化合物 2

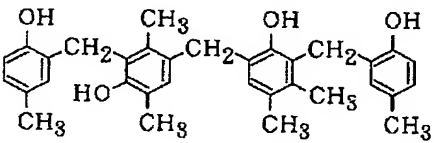


10

化合物 3

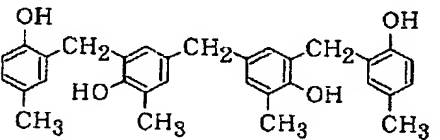


化合物 4

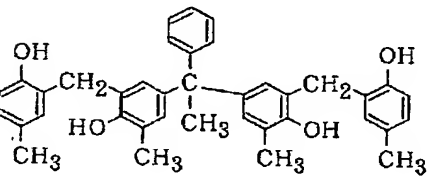


20

化合物 5



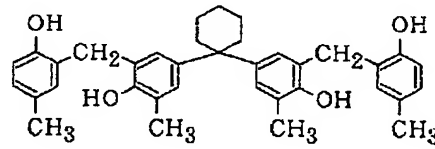
化合物 6



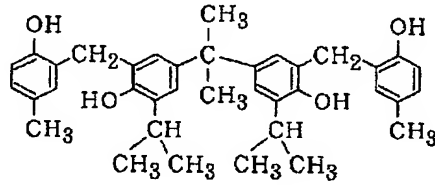
30

31

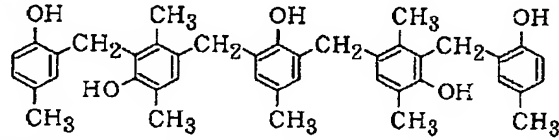
化合物 7



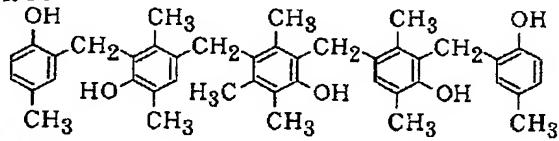
化合物 8



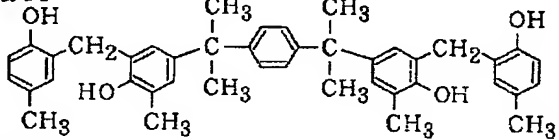
化合物 9



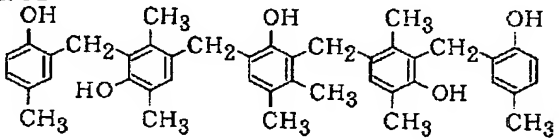
化合物 10



化合物 11

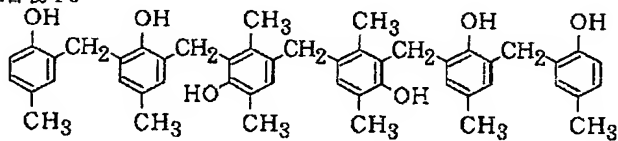


化合物 12



【0175】

化合物 13



【0176】参考例 1： ノボラック樹脂の製造
四つ口フラスコに、メタクレゾール 148.5部、バク
レゾール 121.5部、メチルイソブチルケトン 252
部、10%シュウ酸水溶液 37.0部および 90%酢酸水
溶液 84.8部を仕込み、100℃の油浴で加熱攪拌しな
がら、37%ホルマリン 129.5部を 40 分かけて滴下
し、その後さらに 15 時間反応させた。次に水洗、脱水
して、ノボラック樹脂を 42.3%含有するメチルイソ
ブチルケトン溶液 466部を得た。GPC によるポリスチ
レン換算重量平均分子量は 4300であった。この溶液

50

450部を、底抜きセパラブルフラスコに仕込み、さら
にメチルイソブチルケトン 909.6部および n-ヘプタ
ン 996.1部を加えて、60℃で 30 分間攪拌したあ
と、静置し、分液した。分液で得られた下層のマスに、
2-ヘプタノンを 380部加え、メチルイソブチルケト
ンおよび n-ヘプタンをエバポレーターにより除去し
て、ノボラック樹脂の 2-ヘプタノン溶液を得た。GP
C によるポリスチレン換算重量平均分子量は 9000で
あり、ポリスチレン換算分子量で 900 以下の範囲の面
積比は、全パターン面積に対して 14%であった。

【0177】実施例1~13

参考例1で得たノボラック樹脂の2-ヘプタノン溶液を固形分換算で15部、添加剤としての1, 3-ビス〔1-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル〕ベンゼンを3.9部、表1に記載の感光剤を5部、別の感光剤としての1, 2, 3-トリヒドロキシ-4-(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルベンジル)ベンゼンと1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライドとのモル比1:4の縮合物を1部、および2-ヘプタノンを、2-ヘプタノンが合計で50部となるように混合し、溶解した。この液を孔径0.2 μ mのフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した。

【0178】常法により洗浄したシリコンウェハーに、回転塗布機を用いて上記レジスト液を、乾燥後の膜厚が1.1 μ mとなるように塗布し、ホットプレートにて90℃で1分間ベークした。次いで、365nm(i線)の露光波長を有する縮小投影露光器〔(株)ニコン製品、NSR 1755i 7A, NA=0.5〕を用いて、露光量を段階的に変化させて露光した。次にこのウェハーを、ホットプレートにて110℃で1分間ベークした。これを現像液“SOP 20 D”〔住友化学工業(株)製品〕で1分間現像して、ポジ型パターンを得た。それぞれのポジ型パターンについ *

*て、以下のようにして評価し、結果を表1に示した。

【0179】実効感度： 0.50 μ mのラインアンドスペースパターンが1:1になる露光量で表示した。

解像度： ラインアンドスペースパターンが1:1になる露光量(実効感度)で、膜減りなく分離するラインアンドスペースパターンの寸法を、走査型電子顕微鏡で測定した。

フォーカス(焦点深度)： 実効感度において0.40 μ mラインアンドスペースパターンが膜減りなく分離する焦点の幅を、走査型電子顕微鏡で測定した。

スカム： 走査型電子顕微鏡でスカム(現像残渣)の有無を観察した。

γ 値： 露光量の対数に対する規格化膜厚(=残膜厚/初期膜厚)をプロットし、その傾き θ を求め、 $\tan \theta$ を γ 値とした。

【0180】また、それぞれのポジ型パターンのうち、実効感度における0.45 μ mラインアンドスペースパターンのプロファイル(断面形状)を走査型電子顕微鏡で観察したところ、いずれのパターンも垂直に切れていた。

【0181】

【表1】

実施例	感光剤	レ ジ ス ト 性 能				
		実効感度 (msec)	解像度 (μ m)	焦点深度 (μ m)	スカム	γ 値
1	A	300	0.32	1.5	なし	7.62
2	B	400	0.35	1.5	なし	6.92
3	C	210	0.375	1.6	なし	7.12
4	D	390	0.35	1.6	なし	8.92
5	E	170	0.375	1.5	なし	5.92
6	F	300	0.35	1.6	なし	6.92
7	G	340	0.375	1.5	なし	5.68
8	H	440	0.35	1.5	なし	6.98
9	I	230	0.375	1.5	なし	6.82
10	J	250	0.35	1.5	なし	7.61
11	K	320	0.375	1.6	なし	7.12
12	L	240	0.375	1.5	なし	6.92
13	M	380	0.375	1.5	なし	5.92

【0182】

【発明の効果】本発明によるポジ型レジスト組成物は、半導体微細加工用として、高い感度、高い解像力(γ

値)、良好なプロファイル、良好なフォーカス許容性、少ない現像残渣など、レジスト諸性能のバランスがとれたものである。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第6部門第2区分
 【発行日】平成13年1月26日(2001. 1. 26)

【公開番号】特開平9-114093
 【公開日】平成9年5月2日(1997. 5. 2)
 【年通号数】公開特許公報9-1141
 【出願番号】特願平7-270294
 【国際特許分類第7版】

G03F 7/022
 7/023 511

H01L 21/027

【F I】

G03F 7/022
 7/023 511
 H01L 21/30 502 R

【手続補正書】

【提出日】平成12年1月5日(2000. 1. 5)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

*【書類名】

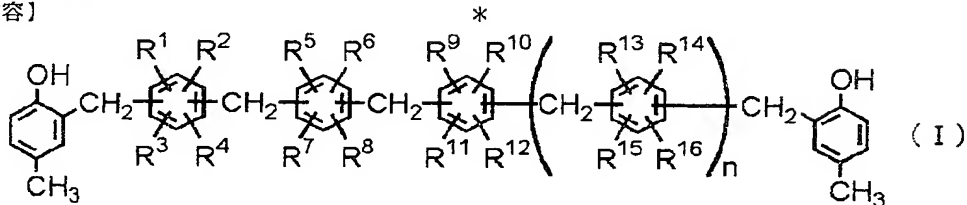
明細書

【発明の名称】

ポジ型レジスト組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(I)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1~6のアルキルまたはフェニルを表し、 n は0または1を表す)で示されるフェノール化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルを含む感光剤およびアルカリ可溶性樹脂を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【請求項2】 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の少なくとも一つ、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 の少なくとも一つ、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} の少なくとも一つ、ならびに、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} の少なくとも一つが水酸基である請求項1記載の組成物。

【請求項3】 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} の残りが水素またはアルキルである請求項2記載の組成物。

【請求項4】 n が0である請求項1~3のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】 n が1である請求項1~3のいずれかに記載の組成物。

【請求項6】アルカリ可溶性樹脂が、フェノール系化合物とアルデヒドとの縮合によって得られるノボラック樹脂であって、そのゲル浸透クロマトグラフィーパターンにおけるポリスチレン換算分子量で900以下の成分の面積比が、未反応のフェノール系化合物のパターン面積を除く全パターン面積に対して25%以下である請求項1~5のいずれかに記載の組成物。

【請求項7】さらに、分子量900以下のアルカリ可溶性化合物を含有する請求項1~6のいずれかに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、近紫外線ないし遠紫外線(エキシマーレーザー等を含む)などの放射線に感応してポジ像を与えるポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、フェノール性水酸基を有する化合物をキノンジアジドスルホン酸エステル化して、半導体微細加工用のレジスト組成物における感光剤として用

いることは公知である。すなわち、キノンジアジド基を有する化合物とアルカリ可溶性樹脂を含む組成物を金属基板上に塗布し、これに300～500nmの光を照射すると、キノンジアジド基が分解してカルボキシル基を生じ、アルカリ不溶の状態からアルカリ可溶の状態になることを利用して、かかる組成物はポジ型レジストとして用いられる。こうしたポジ型レジストは、ネガ型レジストに比べて解像力に優れるという特徴を有することから、半導体用の各種集積回路の製作に利用されている。

【0003】そして、半導体産業における集積回路は近年、高集積化に伴う微細化が進み、今やサブミクロンのパターン形成が要求されるに至っている。そのなかでも、リソグラフィプロセスは集積回路製造時の重要な地位を占めており、ポジ型レジストについても一層優れた解像度（高い γ 値）が求められるようになっている。

【0004】キノンジアジド化合物およびアルカリ可溶性樹脂を含有するレジスト材料については、各成分の組合せについて従来から数多くの提案がなされてきている。例えば特開平 1-189644 号公報(=USP 5,153,096)には、フェノール性水酸基を少なくとも2個有するトリフェニルメタン系の化合物をキノンジアジドスルホン酸エステル化したものを、感光剤として用いることが記載されている。しかしながらこうした公知の感光剤を用いても、現在の超高集積回路作製のための超微細加工用、い

＊わゆるサブミクロンリソグラフィ用レジストとしては限界があった。そこで、感度、解像度、耐熱性等のレジスト性能を向上させるための種々の研究が行われており、例えば特開平 6-167805 号公報(=EP-A-573,056)には、4個またはそれ以上のフェノール核を有する化合物をキノンジアジドスルホン酸エステル化し、感光剤として用いることが開示されている。

【0005】

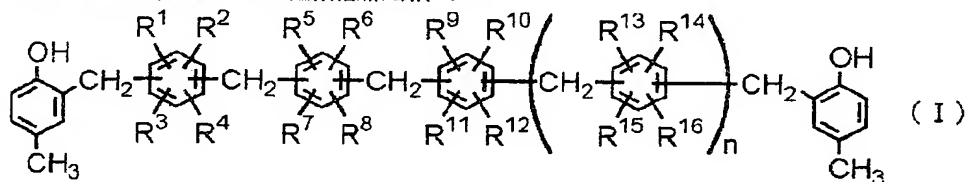
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高い感度、高い解像力、良好なプロファイル、良好なフォーカス許容性、良好な耐熱性、少ない現像残渣など、レジスト諸性能のバランスがとれたポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究を続けた結果、両端にバラクレゾール骨格を有する特定構造のフェノール化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルを感光剤として用いることにより、公知のものに比べて一層レジスト諸性能のバランスに優れた組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0007】すなわち本発明は、一般式(I)

【0008】



【0009】(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1～6のアルキルまたはフェニルを表し、 n は0または1を表す)で示されるフェノール化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルを含む感光剤およびアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジスト組成物を提供するものである。

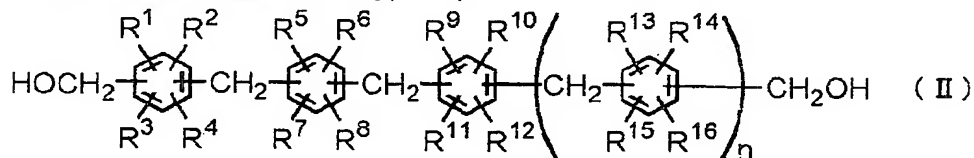
【0010】

【発明の実施の形態】一般式(I)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は、上で定義したとおりの意味を有するが、なかでも、 R^1 、※

※ R^2 、 R^3 および R^4 の少なくとも一つ、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 の少なくとも一つ、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} の少なくとも一つ、ならびに R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} の少なくとも一つが水酸基であるのが好ましい。さらには R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} の残りが水素またはアルキルであるのが好ましい。アルキルは、特にメチルであるのが好ましい。

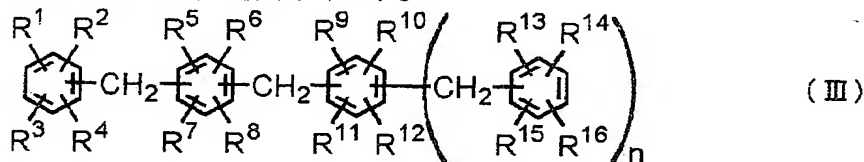
【0011】一般式(I)で示されるフェノール化合物は、例えば、一般式(II)

【0012】



【0013】(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は、上で定義したとおりの意味を有するが、なかでも、 R^1 、※

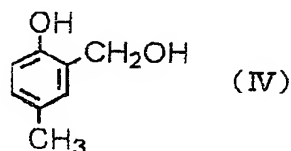
R¹⁵、R¹⁶およびnは前記の意味を表す)で示される2価アルコールとバラクレゾールとを、バラトルエンスルホン酸や塩酸、硫酸のような酸触媒の存在下で反応させることにより、製造できる。また、一般式(II)で示さ*



【0015】(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶およびnは前記の意味を表す)で示される化合物を、水酸化ナトリウムのようなアルカリ触媒の存在下で、ホルムアルデヒドと反応させることにより、製造できる。一般式(III)で示される化合物は、市販されていればそれをそのまま用いることができ、また別に、モノベンゼン核の化合物から出発してホルムアルデヒドを反応させることにより、モノベンゼン核の化合物を順次つないで合成することもできる。

【0016】別法として、一般式(I)で示されるフェノール化合物は、式(IV)

【0017】



【0018】の構造を有する2-ヒドロキシメチル-4-メチルフェノール、すなわちバラクレゾールのモノメチロール体から出発して、バラトルエンスルホン酸や硫酸のような酸触媒の存在下に、これを前記一般式(III)で示される化合物と縮合させることにより、製造することもできる。

【0019】さらに別法として、一般式(III)で示される化合物、バラクレゾールおよびホルムアルデヒドを反応させることにより、一般式(I)で示されるフェノール系化合物を製造することもできる。

【0020】これらの反応によって得られる一般式

(I)のフェノール化合物は、芳香族溶媒、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなど、好ましくはトルエンからの晶析によって、取り出すことができる。このフェノール化合物は、水への溶解度が9g/100g以下である溶媒に溶解したあと、水洗分液することにより、金属分を低減させておくのが好ましい。ここで、水への溶解度が9g/100g以下とは、20℃の水100gに溶ける最大量が9g以下であることを意味する。またここで用いる溶媒は、20℃において、一般式(I)のフェ

*れる2価アルコールは、例えば、一般式(III)【0014】

ノール化合物の溶解度が1g/100g以上であるのが好ましい。かかる溶媒としては、酢酸エチルや酢酸n-ブチル、酢酸イソアミルのような酢酸エステル類、メチルイソブチルケトンや2-ヘプタノンのようなケトン類などが挙げられ、なかでも酢酸エチルが好ましく用いられる。こうして金属の低減化を図った一般式(I)のフェノール化合物を含む溶液は、さらに芳香族溶媒を加えて、目的物を晶析させることができる。ここで用いる芳香族溶媒は、ベンゼン、トルエン、キシレンなどであることができ、好ましくはトルエンが用いられる。

【0021】かくして得られる一般式(I)のフェノール化合物は、キノンジアジドスルホン酸エステル化して、感光剤とされる。エステル化にあたっては、1, 2-キノンジアジド骨格を有する各種のスルホン酸誘導体、例えば1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホンニルハライドや1, 2-ナフトキノンジアジド-4-または-5-スルホンニルハライドのようなキノンジアジドスルホンニルハライドを用いることができ、好ましくは、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-または-5-スルホンニルハライドが用いられる。スルホンニルハライドを構成するハロゲン、例えば塩素や臭素などであることができるが、通常は塩素であるのが好ましく、したがって、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-または-5-スルホンニルクロライドがエステル化剤として好ましく用いられる。また、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホンニルハライドと1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンニルハライドの混合物を用いることもできる。エステル化反応において、キノンジアジドスルホンニルハライドは、一般式(I)のフェノール化合物に対して通常、1.2以上、一般式(I)中のフェノール性水酸基の数までのモル比で用いられる。

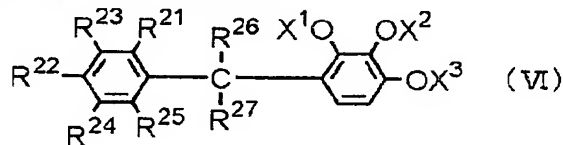
【0022】この反応は、通常、脱ハロゲン化水素剤の存在下で行われる。脱ハロゲン化水素剤としては、一般に塩基性の化合物、例えば炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムのような無機塩基、エチルアミン、エタノールアミン、ジエチルアミン、ジエタノールアミン、トリエチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリンのようなアミン類が挙げられる。脱ハロゲン化水素剤は、キノンジアジドスルホンニルハライドに対して、通常1~1.5のモル比、好ましくは1.05~1.2の

モル比で用いられる。

【0023】エステル化反応は通常、溶媒中で行われる。反応溶媒としては、エーテル類、ラクトン類、脂肪族ケトン類などが挙げられ、なかでも、ジオキソラン、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、γ-ブチロラクトン、アセトンおよび2-ヘプタノンから選ぶのが好ましい。これらをそれぞれ単独で、または2種以上組み合わせる用いることができるが、とりわけ1,4-ジオキサンが好ましい。反応溶媒は、一般式(I)のフェノール化合物とキノンジアジドスルホンハライドの合計量を基準に、通常は2~6重量倍の範囲で、好ましくは3~5重量倍の範囲で使用される。このエステル化反応は、常圧下、常温付近で十分進行し、一般的には20~30℃の範囲の温度が採用され、2~10時間程度行われる。

【0024】反応終了後は、酢酸のような酸で中和し、固形物を濾過したあと、濾液を薄い酸水溶液、例えば0.1~2重量%程度の濃度の酢酸水溶液と混合すれば、目的物であるエステルが析出してくる。これを濾過、洗浄および乾燥することにより、エステルを取り出すことができる。

【0025】このエステル化反応においては、用いるキ*



【0029】(式中、 R^{21} および R^{22} の一方は $-\text{OX}^4$ を表し; R^{21} および R^{22} の他方、 R^{23} 、 R^{24} ならびに R^{25} は互いに独立に、水素、炭素数6以下のアルキル、炭素数6以下のシクロアルキル、炭素数6以下のアルケニル、炭素数6以下のアルコキシまたはハロゲンを表し; R^{26} および R^{27} は互いに独立に、水素、炭素数6以下のアルキル若しくは炭素数6以下のアルケニルを表すか、または両者が末端で一緒になって、両者が結合する炭素原子とともに炭素数6以下のシクロアルカン環を形成し; X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 の一方はキノンジアジドスルホニルを表し、残りは互いに独立に、水素またはキノンジアジドスルホニルを表す)で示される化合物【本出願人が先に出願した特願平7-58826号(=特開平8-99952号公報)に記載のもの】などが挙げられる。

【0030】本発明においては、こうした他のキノンジアジドスルホン酸エステルを用いる場合はそれも含めて、感光剤は、レジスト組成物中の全固形分の量を基準に10~50重量%の範囲で含有するのが好ましい。

【0031】ポジ型レジスト組成物を構成するアルカリ可溶性樹脂は、フェノール性水酸基を少なくとも1個有する化合物とアルデヒドとを、酸触媒の存在下に縮合させて得られるノボラック樹脂であるのが好ましい。その

* ノンジアジドスルホンハライドのモル比にもよるが、通常は、一般式(I)におけるフェノール性水酸基の一部がエステル化されたものおよび全部がエステル化されたもののうち、2種以上の混合物として得られる。この混合物は、通常そのまま感光剤として用いることができる。またもちろん、一般式(I)に含まれる2種以上のフェノール化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルを組み合わせる用いることもできる。

【0026】こうしてエステル化された感光剤は、アルカリ可溶性樹脂と組み合わせ、近紫外線ないし遠紫外線(エキシマーレーザー等を含む)などの放射線に感応するポジ型レジスト組成物とされる。

【0027】また、必要に応じて、他のフェノール系化合物のキノンジアジドスルホン酸エステルを感光剤として併用することもできる。併用されるキノンジアジドスルホン酸エステルの具体例としては、特開平5-204148号公報に記載の化合物、特開平5-323597号公報(=EP-A-570,884)に記載の化合物、特開平6-167805号公報(=EP-A-573,056)に記載の化合物、次式(VI)

【0028】

種類は特に限定されるものでなく、レジスト分野で用いられる各種のものであることができる。ノボラック樹脂の原料となるフェノール系化合物としては、例えば、メタクレゾール、パラクレゾール、オルソクレゾール、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、3,4-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、2-tert-ブチル-5-メチルフェノール、tert-ブチルヒドロキノンなどが挙げられる。また、ノボラック樹脂のもう一方の原料であるアルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、グリオキサール、サリチルアルデヒドなどが挙げられる。特にホルムアルデヒドは、約37重量%の水溶液として工業的に量産されており、好適に用いられる。

【0032】こうしたフェノール系化合物の1種または2種以上と、アルデヒドの1種または2種以上とを、酸触媒の存在下で縮合させることにより、ノボラック樹脂が得られる。酸触媒としては、有機酸、無機酸、二価金属塩などが用いられ、具体例としては、シュウ酸、酢酸、パラトルエンスルホン酸、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸亜鉛などが挙げられる。縮合反応は常法に従って行うことができ、例えば60~120℃の範囲の温度で2~30時間程度行われる。また、反応はバルクで行って

も、適当な溶媒中で行ってもよい。

【0033】得られるノボラック樹脂は、レジストの現象残渣を少なくするなどの目的で、例えば分別などの操作を施して、そのゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)(UV254nmの検出器を使用)によるパターンにおいて、ポリスチレン換算分子量で900以下の成分の面積比が、未反応のフェノール系化合物のパターン面積を除く全パターン面積に対して25%以下、さらには20%以下となるようにしておくのが好ましい。分別を行う場合は、ノボラック樹脂を、良溶媒、例えばメタノールやエタノールのようなアルコール、アセトンやメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン、エチルセロソルブのようなエチレングリコールエーテル、エチルセロソルブアセテートのようなエチレングリコールエーテルエステル、テトラヒドロフランのような環状エーテルなどに溶解し、この溶液を水中に注いで高分子量成分を沈澱させる方法、あるいはこの溶液を、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンのような貧溶媒と混合して分液する方法などが採用できる。

【0034】こうした分別操作を施して高分子量成分を多くしたノボラック樹脂に、分子量900以下のアルカリ可溶性化合物を加えることも有効である。分子量900以下のアルカリ可溶性化合物は、分子構造中にフェノール性水酸基を少なくとも2個有するのが好ましく、例えば特開平 2-275955 号公報(=EP-A-358,871)や特開平 2-2560 号公報に記載のものなどが挙げられる。分子量900以下のアルカリ可溶性化合物を用いる場合は、レジスト組成物中の全固形分の量を基準として、3~40重量%の範囲で含有させるのが好ましい。

【0035】レジスト液の調製は、感光剤およびアルカリ可溶性樹脂、あるいは必要に応じてさらに分子量900以下のアルカリ可溶性化合物を、溶剤に混合溶解することにより行われる。ここで用いる溶剤は、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発したあとに均一で平滑な塗膜を与えるものが好ましい。このような溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートやエチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテートのようなグリコールエーテルエステル類、ビルビン酸エチルや酢酸n-アミル、乳酸エチルのようなエステル類、2-ヘプタノンのようなケトン類、γ-ブチロラクトンのような環状エステル類、その他、特開平 2-220056 号公報に記載のもの、特開平 4-362645 号公報に記載のもの、特開平 4-367863 号公報に記載のものなどが挙げられる。溶剤としては、それぞれの化合物を単独で、または2種以上混合して用いることができる。

【0036】こうして得られるレジスト組成物は、必要に応じてさらに、添加物として、ノボラック樹脂以外の樹脂や染料などを少量含有することもできる。

【0037】

【実施例】次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的

に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中、含有量ないし使用量を表す%および部は、特にことわらないかぎり重量基準である。

【0038】合成例1

(1) 2, 6-ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルベンジル)-4-メチルフェノールのジメチロール化

【0039】3リットルの四つ口フラスコに、2, 6-ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルベンジル)-4-メチルフェノール263.6g、水酸化ナトリウム67.2g、水1169.3gおよびテトラヒドロフラン107.5gを仕込んで溶解させ、40℃に調温した。そこへ37%ホルマリン340.9gを1時間かけて滴下し、その後同温度でさらに2時間攪拌した。反応終了後、90%酢酸水溶液134.4gで中和し、25℃に冷却した。析出した結晶を濾過し、イオン交換水1000gでリンスした。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、2, 6-ビス(4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-2, 5-ジメチルベンジル)-4-メチルフェノール265gを得た。純度80%。

【0040】質量分析: MS 436

¹H-NMR(ジメチルスルホキシド) δ(ppm):
1.95(s, 3H); 2.05(s, 6H); 2.10(s, 6H);
3.78(s, 4H); 4.65(s, 4H); 5.23(brs, 2H);
6.31(s, 2H); 6.70(s, 2H); 8.18(brs, 1H); 8.60(b
rs, 2H)。

【0041】(2) 2, 6-ビス[4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-2, 5-ジメチルベンジル]-4-メチルフェノール(化合物1という)の製造

【0042】1リットルの四つ口フラスコに、バタールエンスルホン酸1.90g、バラクレゾール83.51gおよびトルエン176.83gを仕込んで30℃に調温した。そこへ、上記(1)で得られた純度80%の2, 6-ビス(4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-2, 5-ジメチルベンジル)-4-メチルフェノール21.83gを10分割して1時間30分かけて投入し、その後さらに3時間反応させた。反応終了後、濾過し、トルエン200gでリンスした。得られた濾過物を、トルエン200gと酢酸エチル400gの混合液に60℃で仕込んで溶解させ、さらにイオン交換水400gを加えて攪拌し、分液した。その後、1%シュウ酸水溶液400gを仕込んで攪拌し、分液することにより脱金属を行った。次にイオン交換水400gでの洗浄を4回行ったあと、オイル層を濃縮した。濃縮マスにトルエン200gを加えて20℃まで冷却し、濾過後、トルエン200gでリンスした。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、化合物1を22.87g得た。定量純度94.6%。

【0043】質量分析: MS 816

¹H-NMR(ジメチルスルホキシド) δ(ppm):

1.88 (s, 6H); 1.95 (s, 3H); 2.03 (s, 6H);
2.13 (s, 6H); 3.78 (s, 4H); 3.88 (s, 4H);
6.28 (s, 2H); 6.32 (s, 2H);
6.68 (d, J = 8.2 Hz, 2H); 6.70 (s, 2H);
6.74 (d, J = 8.2 Hz, 2H); 7.95 (brs, 2H);
8.12 (brs, 1H); 9.20 (brs, 2H).

【0044】(3) 化合物1のキノンジアジドスルホン酸エステル化

【0045】100mlの四つ口フラスコに、化合物1を1.85g、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンクロライドを1.61g、および1, 4-ジオキサンを17.33g仕込んで25℃に調温した。そこへトリエチルアミン0.73gを1時間かけて滴下し、その後さらに3時間反応させた。反応終了後、酢酸0.18gで中和し、濾過した。その濾液を、酢酸0.8gおよびイオン交換水80gの混合液中に投入して1時間攪拌し、析出した結晶を濾過し、洗浄した。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、3.23gの感光剤Aを得た。

【0046】メイン成分の質量分析値: MS 1080

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ(ppm):

1.70 (s, 6H); 1.95 (s, 3H); 2.05 (s, 6H);
2.13 (s, 6H); 3.75 (s, 4H); 3.86 (s, 4H);
6.22 (s, 2H); 6.40 (s, 2H);
6.65 (d, J = 8.2 Hz, 2H); 6.72 (s, 2H);
6.88 (d, J = 8.2 Hz, 2H);
7.42 (d, J = 7.9 Hz, 2H);
7.64 (t, J = 7.9 Hz, 2H);
7.75 (d, J = 7.9 Hz, 2H); 8.04 (s, 2H);
8.15 (s, 1H); 8.25 (d, J = 7.9 Hz, 2H);
8.62 (d, J = 7.9 Hz, 2H).

【0047】合成例2

(1) 2, 3, 5-トリメチルフェノールのジメチロール化

【0048】2リットルの四つ口フラスコに2, 3, 5-トリメチルフェノール136.19g、水酸化ナトリウム48.0gおよび水480gを仕込んで溶解し、40℃に調温した。そこへ37%ホルマリン486.91gを1時間かけて滴下し、その後同温度でさらに3時間攪拌した。反応終了後、90%酢酸水溶液180.15gで中和してから25℃に冷却し、濾過した。濾液を酢酸エチル1000gで抽出し、酢酸エチル層を水洗してから濃縮した。濃縮マスにトルエン500gを仕込み、20℃まで冷却してから濾過し、トルエン400gでリンスした。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、2, 4-ビス(ヒドロキシメチル)-3, 5, 6-トリメチルフェノール100gを得た。純度90%。

【0049】質量分析: MS 196

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ(ppm):
2.06 (s, 3H); 2.19 (s, 3H); 2.21 (s, 3H);

4.41 (d, J = 8.2 Hz, 2H);

4.43 (t, J = 8.2 Hz, 1H); 4.62 (s, 2H);

5.41 (brs, 1H); 8.80 (brs, 1H).

【0050】(2) 2, 4-ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルベンジル)-3, 5, 6-トリメチルフェノールの製造

【0051】5リットルの四つ口フラスコに硫酸5.88g、2, 5-キシレノール293.2gおよびメタノール293.2gを仕込んで30℃に調温した。そこへ、純度90%の2, 4-ビス(ヒドロキシメチル)-3, 5, 6-トリメチルフェノール117.75gを10分割して1時間かけて投入し、その後同温度でさらに2時間反応させた。反応終了後、トルエン500gおよび酢酸エチル1000gを仕込み、さらにイオン交換水1000gを仕込んで攪拌したあと、分液した。その後オイル層に1%シュウ酸水溶液1000gを仕込んで攪拌し、分液することにより脱金属を行った。次にイオン交換水1000gでの洗浄を4回行ったあと、オイル層を濃縮した。濃縮マスにトルエン500gを加えて20℃まで冷却し、濾過後、トルエン200gでリンスした。この濾過物を酢酸エチル500gに仕込んで溶解し、オイル層を濃縮した。濃縮マスにトルエン500gを仕込み、20℃まで冷却してから濾過し、さらにトルエン200gでリンスした。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、2, 4-ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルベンジル)-3, 5, 6-トリメチルフェノールを98.6g得た。定量純度99.38%。

【0052】質量分析: MS 404

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ(ppm):

1.81 (s, 3H); 1.89 (s, 6H); 2.00 (s, 3H);
2.12 (s, 3H); 2.22 (s, 6H); 3.68 (s, 2H);
3.78 (s, 2H); 6.08 (s, 1H); 6.15 (s, 1H);
6.58 (s, 1H); 6.60 (s, 1H); 7.80 (s, 1H);
8.80 (s, 1H); 8.85 (s, 1H).

【0053】(3) 2, 4-ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルベンジル)-3, 5, 6-トリメチルフェノールのジメチロール化

【0054】500mlの四つ口フラスコに、上記(2)で得られた純度99.38%の2, 4-ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルベンジル)-3, 5, 6-トリメチルフェノール40.45g、水酸化ナトリウム14.40g、水144gおよびテトラヒドロフラン14.40gを仕込んで溶解し、40℃に調温した。そこへ37%ホルマリン48.69gを1時間かけて滴下し、その後同温度でさらに3時間攪拌した。反応終了後、90%酢酸水溶液18.02gで中和してから25℃に冷却し、濾過した。濾過物を酢酸エチル100gおよびテトラヒドロフラン14.40gの混合液に溶解し、水洗してからオイル層を濃縮した。濃縮マスにトルエン100gを仕込み、20℃まで冷却してから濾過し、トルエン100gでリ

ンスした。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、2, 4-ビス(4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-2, 5-ジメチルベンジル)-3, 5, 6-トリメチルフェノール36.8gを得た。純度75%。

【0055】質量分析: MS 464

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ(ppm):

1.78 (s, 3H); 1.93 (s, 6H); 2.01 (s, 3H);
2.13 (s, 3H); 2.26 (s, 6H); 3.71 (s, 2H);
3.81 (s, 2H); 4.67 (s, 4H); 5.22 (brs, 2H);
6.08 (s, 1H); 6.13 (s, 1H); 7.78 (brs, 1H);
8.46 (brs, 1H); 8.47 (brs, 1H).

【0056】(4) 2, 4-ビス(4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-2, 5-ジメチルベンジル)-3, 5, 6-トリメチルフェノール(化合物2という)の製造

【0057】200mlの四つ口フラスコに、パラトルエンスルホン酸0.57g、バラクレゾール38.93gおよびトルエン38.93gを仕込み、30℃に調温した。

そこへ、上記(3)で得られた純度75%の2, 4-ビス(4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-2, 5-ジメチルベンジル)-3, 5, 6-トリメチルフェノール13.94gを10分割して1時間30分かけて投入し、その後同温度でさらに2時間反応させた。反応終了後、析出した結晶を濾過し、トルエン100gでリンスした。この濾過物を、トルエン100gおよび酢酸エチル200gの混合液に60℃で仕込んで溶解させ、さらにイオン交換水200gを仕込んで攪拌したあと分液した。オイル層に1%シュウ酸水溶液200gを加えて攪拌し、分液することにより脱金属を行った。次にイオン交換水200gでの洗浄を4回行ったあと、オイル層を濃縮した。濃縮マスをトルエン100gを加えて20℃まで冷却し、濾過後、トルエン100gでリンスした。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、化合物2を10.3g得た。定量純度94.9%。

【0058】質量分析: MS 644

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ(ppm):

1.81 (s, 3H); 2.01 (s, 12H); 2.11 (s, 6H);
2.16 (s, 3H); 2.29 (s, 3H); 3.72 (s, 2H);
3.82 (s, 2H); 3.90 (s, 4H); 6.10 (s, 1H);
6.18 (s, 1H); 6.38 (s, 1H); 6.40 (s, 1H);
6.70 (d, J = 7.1 Hz, 2H);
6.75 (d, J = 7.1 Hz, 2H); 7.93 (brs, 3H);
9.24 (brs, 2H).

【0059】(5) 化合物2のキノンジアドスルホン酸エステル化

【0060】100mlの四つ口フラスコに、化合物2を0.97g、1, 2-ナフトキノンジアド-5-スルホンクロライドを0.81g、および1, 4-ジオキサンを8.87g仕込み、25℃に調温した。そこへトリエチルアミン0.36gを1時間かけて滴下し、その後さら

に3時間反応させた。反応終了後、酢酸0.09gで中和し、濾過した。その濾液を、酢酸0.5gおよびイオン交換水50gの混合溶液に加えて1時間攪拌したあと、析出した結晶を濾過し、洗浄した。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、1.65gの感光剤Bを得た。

【0061】メイン成分の質量分析値: MS 1108

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ(ppm):

1.79 (s, 3H); 1.95 (s, 12H); 2.00 (s, 3H);
2.04 (s, 6H); 2.17 (s, 3H); 3.70 (s, 2H);
3.80 (s, 2H); 3.87 (s, 2H); 3.90 (s, 2H);
6.10 (s, 1H); 6.17 (s, 1H); 6.40 (s, 1H);
6.45 (s, 1H); 6.65 (d, J = 7.8 Hz, 2H);
6.90 (d, J = 7.8 Hz, 2H);
7.44 (d, J = 7.4 Hz, 2H);
7.69 (t, J = 7.2 Hz, 2H);
7.76 (d, J = 7.4 Hz, 2H); 7.91 (brs, 3H);
8.26 (d, J = 7.2 Hz, 2H);
8.61 (d, J = 7.2 Hz, 2H).

【0062】合成例3(1) 3, 4-キシレノールのジメチロール化

【0063】2リットルの四つ口フラスコに、3, 4-キシレノール122.17g、水酸化ナトリウム48gおよび水480gを仕込み、40℃で攪拌しながら、37%ホルマリン486.9gを1時間かけて滴下し、その後さらに1時間反応させた。反応終了後、酢酸180.2gを仕込み、析出した結晶を濾過し、イオン交換水でリンスした。得られた濾過物を乾燥して、2, 6-ジヒドロキシメチル-3, 4-ジメチルフェノールを139.8g得た。LC純度95.4%。

【0064】質量分析: MS 182 ¹H-NMR

(ジメチルスルホキシド) δ(ppm):

2.18 (s, 6H); 4.68 (s, 2H); 4.84 (s, 2H);
3.80 (brs, 2H); 6.89 (s, 1H); 9.12 (brs, 1H).

【0065】(2) 2, 6-ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルベンジル)-3, 4-ジメチルフェノールの製造

【0066】1リットルの四つ口フラスコに硫酸4.90g、2, 5-キシレノール244.3gおよび60%メタノール水溶液244.3gを仕込んで30℃に調温し、そこへ上記(1)で得られた純度95.4%の2, 6-ジヒドロキシメチル-3, 4-ジメチルフェノール91.11gを10分割して1時間かけて投入し、その後さらに2時間反応させた。反応終了後、トルエン50gおよび酢酸エチル500gを仕込んで攪拌したあと、分液した。その後、1%シュウ酸水溶液500gを仕込んで攪拌し、分液することにより脱金属を行った。次にイオン交換水500gでの洗浄を4回行ったあと、オイル層を濃縮した。濃縮マスをトルエン500gを仕込んで20℃まで冷却し、濾過したあとトルエン200gでリンスした。

この濾過物を酢酸エチル500gに溶解し、次に濃縮した。濃縮マスにトルエン500gを仕込んで20℃まで冷却し、濾過したあとトルエン200gでリンスした。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、2,6-ビス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルベンジル)-3,4-ジメチルフェノール139.8gを得た。定量純度95.7%。

【0067】質量分析: MS 390

$^1\text{H-NMR}$ (ジメチルスルホキシド) δ (ppm):

1.88 (s, 6H); 2.01 (s, 3H); 2.06 (s, 3H);
2.08 (s, 3H); 2.27 (s, 3H); 3.70 (s, 2H);
3.80 (s, 2H); 6.17 (s, 1H); 6.48 (s, 1H);
6.59 (s, 2H); 6.68 (s, 1H); 7.85 (s, 1H);
8.80 (s, 1H); 8.88 (s, 1H).

【0068】(3) 2,6-ビス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルベンジル)-3,4-ジメチルフェノールのジメチロール化

【0069】100mlの四つ口フラスコに、上記(2)で得られた純度95.7%の2,6-ビス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルベンジル)-3,4-ジメチルフェノール5.86g、水酸化ナトリウム2.16g、水21.6g、およびテトラヒドロフラン2.16gを仕込んで溶解させ、40℃に調温した。そこへ、37%ホルマリン7.30gを1時間かけて滴下し、その後さらに1時間攪拌した。反応終了後90%酢酸水溶液3gで中和し、25℃に冷却してから濾過した。この濾過物を酢酸エチル100gとトルエン100gの混合液に溶解し、水洗してからオイル層を濃縮した。濃縮マスにトルエン100gを仕込んで20℃まで冷却し、濾過後、さらにトルエン100gでリンスした。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、2,6-ビス(4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-2,5-ジメチルベンジル)-3,4-ジメチルフェノール6.76gを得た。純度65%。

【0070】質量分析: MS 450

【0071】(4) 2,6-ビス[4-(2-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-2,5-ジメチルベンジル)-3,4-ジメチルフェノール(化合物3という)の製造

【0072】100mlの四つ口フラスコに、バラトルエンスルホン酸0.10g、バラクレゾール6.49gおよびトルエン6.49gを仕込んで30℃に調温した。そこへ、上記(3)で得られた純度65%の2,6-ビス(4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-2,5-ジメチルベンジル)-3,4-ジメチルフェノール2.25gを10分割して1時間かけて投入し、さらに1時間反応させた。反応終了後、トルエン10gおよび酢酸エチル20gを60℃で仕込み、さらにイオン交換水20gを仕込んで攪拌し、分液した。その後、1%シュウ酸水溶液20gを仕込んで攪拌し、分液することにより脱金属を

行った。次にイオン交換水20gでの洗浄を4回行ったあと、オイル層を濃縮した。濃縮マスをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離して、化合物3を0.2g得た。定量純度96.1%。

【0073】質量分析: MS 630

【0074】(5) 化合物3のキノンジアジドスルホン酸エステル化

【0075】100mlの四つ口フラスコに、化合物3を0.13g、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンクロライドを0.11g、および1,4-ジオキサンを1.20g仕込んで25℃に調温し、そこへトリエチルアミン0.05gを1時間かけて滴下し、その後さらに3時間反応させた。反応終了後、酢酸0.02gで中和し、濾過した。その濾液を酢酸0.1gおよびイオン交換水10gの混合液中に投入し、1時間攪拌したあと濾過し、洗浄した。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、0.21gの感光剤Cを得た。

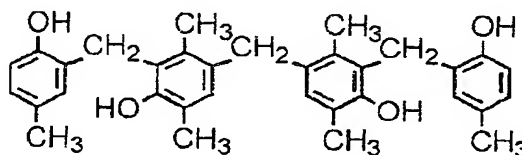
【0076】メイン成分の質量分析値: MS 1094

【0077】合成例4

(1) 4,4'-メチレンビス[2-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-3,6-ジメチルフェノール]の製造

【0078】500mlの三つ口フラスコにバラクレゾール144.16g、トルエン81.57gおよび36%塩酸0.43gを仕込んで50℃に調温し、そこへ4,4'-メチレンビス(2-ヒドロキシメチル-3,6-ジメチルフェノール)18.98gを1時間かけて分割投入し、さらに3時間攪拌した。その後冷却してから濾過し、得られた濾過物を酢酸エチル269gに溶解し、蒸留水47.82gを加えて洗浄し、この蒸留水による洗浄をさらに4回繰り返したあと、オイル層を濃縮した。濃縮物にトルエン107.5gを加えて析出した結晶を濾過し、トルエン44.54gで2回リンスした。得られたウェットケーキを45℃で一昼夜減圧乾燥して、下式の構造を有する4,4'-メチレンビス[2-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-3,6-ジメチルフェノール]を13.45g得た。

【0079】



【0080】質量分析値: MS 497

$^1\text{H-NMR}$ (ジメチルスルホキシド) δ (ppm):

1.92 (s, 6H); 2.02 (s, 6H); 2.09 (s, 6H);
3.68 (s, 2H); 3.88 (s, 4H); 6.33 (s, 2H);

6.48 (s, 2H); 6.70 (m, 4H); 7.94 (brs, 2H);
9.22 (brs, 2H).

【0081】(2) 4, 4'-メチレンビス〔2-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール〕のジメチロール化

【0082】4リットルの四つ口フラスコに、4, 4'-メチレンビス〔2-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール〕49.66g、水酸化ナトリウム9.60g、水167.1gおよびテトラヒドロフラン16.7gを仕込んで溶解し、40℃に調温した。そこへ3.7%ホルマリン48.7gを1時間かけて滴下し、その後さらに5時間攪拌した。反応終了後、90%酢酸水溶液19.2gで中和し、25℃に冷却した。その後濾過し、イオン交換水100gでリンスした。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、4, 4'-メチレンビス〔2-(2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール〕48.2gを得た。純度84%。

【0083】質量分析: MS 556

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ (ppm):

1.92 (s, 6H); 2.05 (s, 6H); 2.10 (s, 6H);
3.69 (s, 2H); 3.94 (s, 4H);
4.55 (d, J = 7.2 Hz, 4H);
5.27 (t, J = 7.2 Hz, 2H); 6.27 (s, 2H);
6.60 (s, 2H); 6.85 (s, 2H); 8.06 (s, 2H);
8.45 (s, 2H).

【0084】(3) 4, 4'-メチレンビス〔2-(2-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-5-メチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール〕(化合物4という)の製造

【0085】1リットルの四つ口フラスコに、パラトルエンスルホン酸1.14g、バラクレゾール17.30gおよびトルエン34.60gを仕込んで30℃に調温した。そこへ、上記(2)で得られた純度84%の4, 4'-メチレンビス〔2-(2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール〕11.13gを10分割して1時間30分かけて投入し、さらに3時間反応させた。反応終了後濾過し、ト

ルエン100gでリンスした。その濾過物を、トルエン100gおよび酢酸エチル200gの混合液に60℃で仕込んで溶解させ、さらにイオン交換水200gを加えて攪拌し、分液した。その後、1%シュウ酸水溶液200gを仕込んで攪拌し、分液することにより脱金属を行った。次にイオン交換水200gでの洗浄を4回行ったあと、オイル層を濃縮した。濃縮マスにトルエン100gを加えて20℃まで冷却し、濾過したあとトルエン50gでリンスした。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、化合物4を9.89g得た。定量純度94.7%。

【0086】質量分析: MS 736

¹H-NMR (ジメチルスルホキシド) δ (ppm):

1.93 (s, 6H); 1.98 (s, 6H); 2.09 (s, 6H);
2.14 (s, 6H); 3.68 (s, 2H); 3.78 (s, 4H);
3.94 (s, 4H); 6.20 (s, 2H); 6.48 (s, 2H);
6.56 (s, 2H); 6.68 (d, J = 7.4 Hz, 2H);
6.80 (m, 4H); 8.05 (brs, 2H); 8.30 (brs, 2H);
9.40 (brs, 2H).

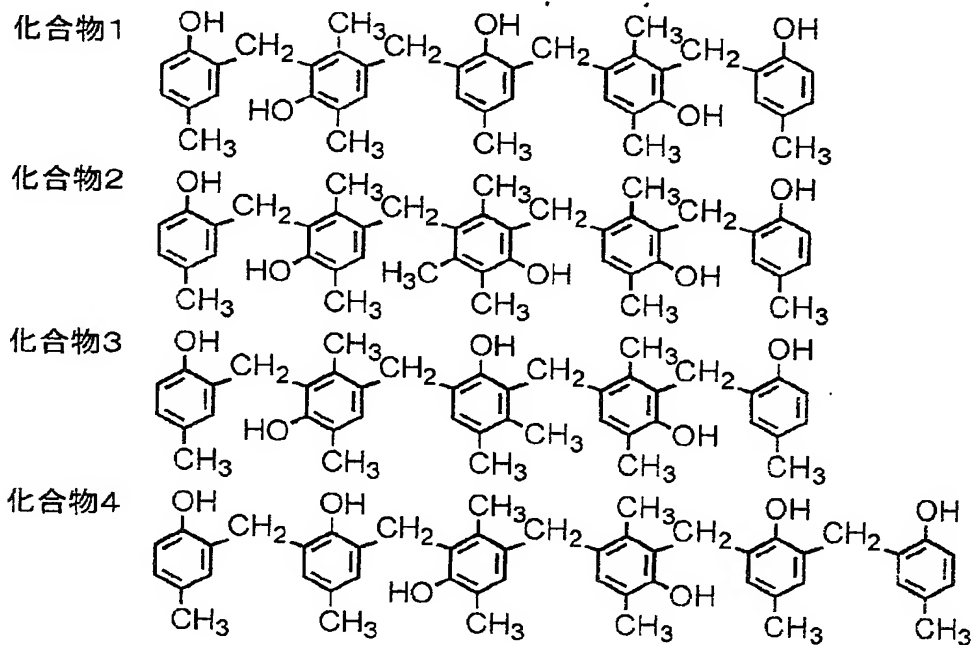
【0087】(4) 化合物4のキノンジアジドスルホン酸エステル化

【0088】100mlの四つ口フラスコに、化合物4を0.37g、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライドを0.27g、および1, 4-ジオキサンを3.19g仕込んで、25℃に調温した。そこへトリエチルアミン0.12gを1時間かけて滴下し、その後さらに3時間反応させた。反応終了後、酢酸0.03gで中和し、濾過した。その濾液を酢酸0.3gとイオン交換水30gの混合液に加えて1時間攪拌し、析出した結晶を濾過し、洗浄した。得られた濾過物を45℃で一昼夜減圧乾燥して、0.57gの感光剤Dを得た。

【0089】メイン成分の質量分析値: MS 1200

【0090】以上の合成例1~4で得られた化合物1~4(キノンジアジドスルホン酸エステル化する前のもの)は、それぞれ次の構造を有する。

【0091】



【0092】参考例1：ノボラック樹脂の製造
四つ口フラスコに、メタクレゾール148.5部、バラクレゾール121.5部、メチルイソブチルケトン252部、10%シュウ酸水溶液37.0部および90%酢酸水溶液84.8部を仕込み、100℃の油浴で加熱攪拌しながら、37%ホルマリン129.5部を40分かけて滴下し、その後さらに15時間反応させた。次に水洗、脱水して、ノボラック樹脂を42.3%含有するメチルイソブチルケトン溶液466部を得た。GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量は4300であった。この溶液450部を、底抜きセパラブルフラスコに仕込み、さらにメチルイソブチルケトン909.6部およびn-ヘプタン996.1部を加えて、60℃で30分間攪拌したあと、静置し、分液した。分液で得られた下層のマスに、2-ヘプタノン380部を加え、メチルイソブチルケトンおよびn-ヘプタンをエバポレーターにより除去して、ノボラック樹脂の2-ヘプタノン溶液を得た。GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量は9000であり、ポリスチレン換算分子量で900以下の範囲の面積比は、全パターン面積に対して14%であった。

【0093】実施例1～4

参考例1で得たノボラック樹脂の2-ヘプタノン溶液を固形分換算で15部、添加剤としての1,3-ビス〔1-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル〕ベンゼンを3.9部、表1に記載の感光剤を5部、別の感光剤としての1,2,3-トリヒドロキシ-4-(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルベンジル)ベンゼンと1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンクロライドとのモル比1:4の縮合物を1部、および2-

ヘプタノンを、2-ヘプタノンが合計で50部となるように混合し、溶解した。この液を孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した。

【0094】常法により洗浄したシリコンウェハーに、回転塗布機を用いて上記レジスト液を、乾燥後の膜厚が1.1μmとなるように塗布し、ホットプレートにて90℃で1分間ベークした。次いで、365nm(i線)の露光波長を有する縮小投影露光器〔(株)ニコン製品、NSR1755i7A、NA=0.5〕を用いて、露光量を段階的に変化させて露光した。次にこのウェハーを、ホットプレートにて110℃で1分間ベークした。これを現像液“SOPD”〔住友化学工業(株)製品〕で1分間現像して、ポジ型パターンを得た。それぞれのポジ型パターンについて、以下のようにして評価し、結果を表1に示した。

【0095】実効感度：0.50μmのラインアンドスペースパターンが1:1になる露光量で表示した。

解像度：ラインアンドスペースパターンが1:1になる露光量(実効感度)で、膜減りなく分離するラインアンドスペースパターンの寸法を、走査型電子顕微鏡で測定した。

フォーカス(焦点深度)：実効感度において0.40μmラインアンドスペースパターンが膜減りなく分離する焦点の幅を、走査型電子顕微鏡で測定した。

スカム：走査型電子顕微鏡でスカム(現像残渣)の有無を観察した。

γ値：露光量の対数に対する規格化膜厚(=残膜厚/初期膜厚)をプロットし、その傾きθを求め、tanθをγ値とした。

【0096】また、それぞれのポジ型パターンのうち、

実効感度における $0.45\mu\text{m}$ ラインアンドスペースパターンのプロファイル(断面形状)を走査型電子顕微鏡で観察したところ、いずれのパターンも垂直に切れてい

＊た。

【0097】

＊【表1】

実施例	感光剤	レジスト性能				
		実効感度 (msec)	解像度 (μm)	焦点深度 (μm)	スカム	γ 値
1	A	230	0.375	1.5	なし	6.82
2	B	250	0.35	1.5	なし	7.61
3	C	240	0.375	1.5	なし	6.92
4	D	380	0.375	1.5	なし	5.92

【0098】

【発明の効果】本発明によるポジ型レジスト組成物は、半導体微細加工用として、高い感度、高い解像力(γ

値)、良好なプロファイル、良好なフォーカス許容性、少ない現像残渣など、レジスト諸性能のバランスがとれたものである。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.